

UNTERSUCHUNGEN VON NIOB-TANTAL-NITRIDPHASEN

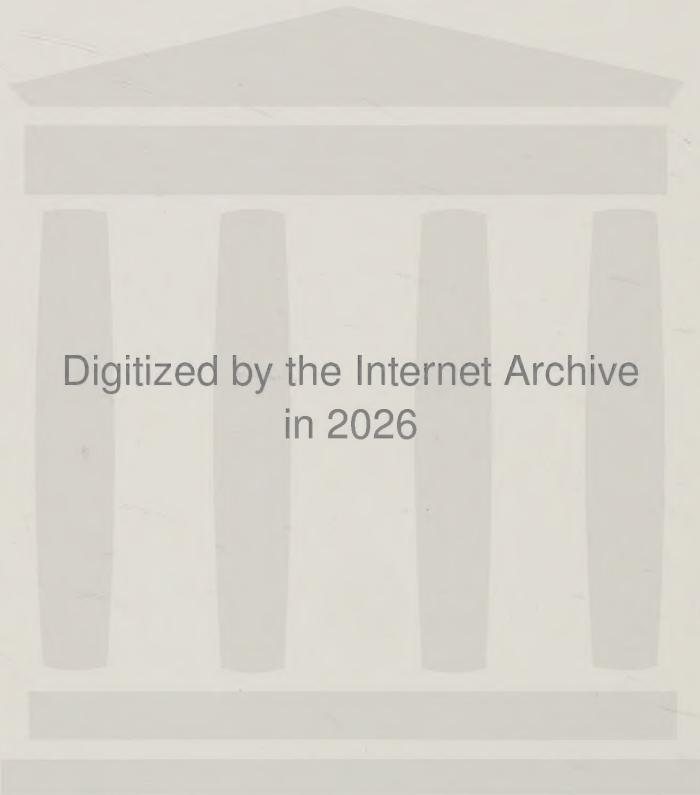
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von

Wolfgang Peter Tassilo Kiliani
aus München

1978
—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0052

UNTERSUCHUNGEN VON NIOB-TANTAL-NITRIDPHASEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von

Wolfgang Peter Tassilo Kiliani
aus München

1978

Dekan : Professor Dr.H.Rimpler

Leiter der Arbeit : Professor Dr.G.Brauer

Referent : Professor Dr.G.Brauer

Korreferent : Professor Dr.H.Müller

Tag der Verkündigung des Prüfungsergebnisses:

20. APR. 1978



Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr.G. Brauer, danke ich für seinen
stets freundschaftlichen Rat und die grosszügige
Bereitstellung von Laboratoriumsgeräten.

Herrn Professor Dr.H.Müller danke ich für die Über-
lassung von Analysendaten (Verbrennungsanalysen) der
Niob / Tantal - Legierungen.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern der Anorgani-
schen Abteilung für ihre Unterstützung und Diskussions-
bereitschaft.

Der Fa. H.C.Starck/Goslar danke ich für die Über-
lassung von Niob- und Tantalmetallpulver.

Den Werkstattangehörigen des Chemischen Laboratoriums
der Universität Freiburg unter der Leitung von Herrn
K. Läufer danke ich für technische Hilfen.

INHALTSVERZEICHNIS

A.	Einleitung	1
B.	Experimentelle Technik	7
B.1.	Apparativer Aufbau	7
B.1.1	Hochvakuumstand	10
B.1.2	Reaktionsöfen und Temperaturregelung	11
B.1.3	Reaktionsrohr, Probenschiffchen und Getter	12
B.1.4	Gasreinigung und Gasregelung	19
B.1.4.1	Ammoniak	19
B.1.4.2	Stickstoff	20
B.1.5	Gaszuführung	21
B.2	Ausgangsmaterialien	22
B.2.1	Niob und Tantal	22
B.2.2	Niob - Tantal - Legierungen	24
B.2.3	Ammoniak	26
B.2.4	Stickstoff	27
B.2.5	Titannitrid	27
B.3	Untersuchungsmethoden	28
B.3.1	Röntgenographische Untersuchungen	28
B.3.2	Stickstoffanalysen	29

B.4	Durchführung der Nitridierung	32
B.4.1	Nitridierung bei 1100 °C	32
B.4.2	Nitridierung bei 1200 °C - 1450 °C	34
C.	Ergebnisse	35
C.1	Röntgenographische Untersuchungen	35
C.1.1	Die Nitridphasen der binären Systeme Nb-N und Ta-N im Temperaturbereich 1000 - 2000°C	35
C.1.1.1	Die Phase α -TaN	35
C.1.1.2	Die Phase β -TaN	36
C.1.1.3	Die Phase ϵ -TaN	37
C.1.1.4	Die Phase ζ -TaN	38
C.1.1.5	Die Phase η -TaN	39
C.1.1.6	Die Phase δ -TaN	40
C.1.1.7	Die Phase α -NbN	40
C.1.1.8	Die Phase β -NbN	41
C.1.1.9	Die Phase γ -NbN	42
C.1.1.10	Die Phase η -NbN	42
C.1.1.11	Die Phase δ' -NbN	43
C.1.1.12	Die Phase δ -NbN	44
C.1.2	Arbeitsablauf der röntgenographischen Analyse	45
C.1.3	Nitridierung bei 1100 °C	47
C.1.4	Nitridierung bei 1200 °C	50

C.1.5	Nitridierung bei 1250 °C	52
C.1.6	Nitridierung bei 1300 °C	54
C.1.7	Nitridierung bei 1350 °C	56
C.1.8	Nitridierung bei 1400 °C	58
C.1.9	Nitridierung bei 1450 °C	60
C.2	Stickstoffanalysen	62
C.3	Kristallchemische Beziehungen zwischen Niob- und Tantal - Nitriden	68
C.4	Zusammenfassung	77
D.	Anhang	78
E.	Geräteliste	93
F.	Literaturverzeichnis	95

A. EINLEITUNG

Die Nitride der Elemente der Nebengruppen IV, V und VI zeigen ähnlich wie die Hydride, Boride, Carbide und Silicide metallähnliche Eigenschaften wie metallischen Glanz sowie elektrische und thermische Leitfähigkeit. Sie weisen im Gegensatz zu Metallen jedoch grosse Sprödigkeit und Härte auf, zudem liegen die Schmelzpunkte dieser Verbindungen zum Teil über denen der reinen Metalle (höchster bekannter Schmelzpunkt: HfC 4160 °C). Wegen dieser Eigenschaften haben die Boride, Carbide und Nitride der Metalle Titan, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram als Hartstoffe grosse wirtschaftliche Bedeutung erlangt.

Bei den Kristallstrukturen dieser Verbindungen handelt es sich meistens um Einlagerungsstrukturen, bei denen die Nichtmetallatome in vorhandene Lücken des dichtestgepackten Metallgitters eingebaut werden. Die Verbindungen zeigen oft eine erhebliche Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Formeln Me_2X und MeX .

Aufgrund der Lanthanidenkontraktion haben die beiden Metalle Niob und Tantal fast gleiche Atom- bzw. Ionenradien, was sich durch sehr ähnliche chemische Eigenschaften ihrer Verbindungen ausdrückt.

Nach bisher vorliegenden Kenntnissen sind jedoch die Kristallstrukturen einander entsprechender Verbindungen beider Metalle nicht im gleichen Maße analog. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen Nitridphasen homogener Legierungen von Niob und Tantal untersucht werden. Die bis zum Beginn dieser Arbeit lückenhaften Kenntnisse des Dreistoffsystems Niob - Tantal - Stickstoff stützten sich zum grössten Teil auf die Untersuchungen der beiden binären Systeme Niob - Stickstoff und Tantal - Stickstoff.

Schon 1874 berichtete JOLY(1) von einer Verbindung TaN. VAN ARKEL(2) schlug 1923 für TaN eine hexagonale Struktur vom Wurtzit-Typ vor. Die Angaben mehrerer Autoren wie von VAN ARKEL(2), BECKER und EBERT(3), HORN und ZIEGLER(4) wiesen beträchtliche Widersprüche auf, zum Teil wurden auch wie von RUNDLE(5) und CHIOTTI(6) die Phasen Ta_2N und TaN miteinander verwechselt. ASCHERMANN, FRIEDRICH, JUSTI und KRAMER(7) fanden, dass das von VAN ARKEL(2) beschriebene hexagonal kristallisierende Nitrid nicht die Zusammensetzung $TaN_{1,0}$ hat, sondern der von BRAUER(8) präparierten Verbindung Nb_2N mit fast gleichen Zelldimensionen analog ist. Systematische Untersuchungen der Präparationsbedingungen von Ta-Nitridphasen von BRAUER und ZAPP(9) ergaben eine ausführliche Beschreibung der Darstellung

und der Kristallstruktur von α -TaN, β -TaN und ϵ -TaN. Etwa zur gleichen Zeit berichtete SCHÖNBERG(10) von der Darstellung der Nitridphasen α -TaN, β -TaN, γ -TaN und ϵ -TaN, leider ohne genaue Angabe der Präparationsbedingungen. Als Ausgangsmaterial diente beiden Autoren pulverförmiges Tantalmetall bzw. Tantalhydrid, das in einer strömenden Stickstoff- oder Ammoniakgasatmosphäre im Temperaturbereich 600-1400 °C nitridiert wurde.

Die kristallographischen Daten der gefundenen Nitridphasen werden im Abschnitt C.1.1., Seite 35, ausführlich besprochen.

Eine kubische, in Steinsalzstruktur (B1) kristallisierende Hochtemperaturphase δ -TaN wurde von KIEFFER, ETTMAYER, FREUDHOFMEIER und GATTERER(11) gefunden. Die Autoren verwendeten ϵ -TaN, das einer Druckbehandlung (250 at N_2) bei 1600 °C im Hochtemperaturautoklaven unterzogen wurde.

Über Tantalnitride der Formeln Ta_5N_6 , Ta_4N_5 und Ta_3N_5 berichteten u.a. BRAUER, WEIDLEIN und STRÄHLE(12) sowie GILLES(13). TERAQ(14) fand die den Verbindungen Ta_4N_5 und Ta_5N_6 isomorphen Nitride Nb_4N_5 und Nb_5N_6 . Diese Nitridphasen traten jedoch im Temperaturbereich oberhalb 1100 °C, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurde, nicht auf.

Die ersten Kenntnisse von Nitridphasen des Niobs stammen von FRIEDRICH und SITTING(15, 1925), BECKER und EBERT(16, 1925) und von BRAUER(8, 1940). Bei den mit den Formeln Nb_2N und NbN bezeichneten Nitriden handelte es sich um die heute als β -NbN und ϵ -NbN bekannten Phasen. Systematische Untersuchungen des binären Systems Niob - Stickstoff von BRAUER und JANDER(17), BRAUER, JANDER und RÖGENER(18), SCHÖNBERG(19), BRAUER und ESSELBORN(20) und BRAUER und KIRNER(21) ergaben eine ausführliche Beschreibung der Niobnitridphasen α , β , γ , δ , δ' und ϵ .

GATTERER, ETTMAYER und KIEFFER(22) fanden bei Temperaturen um 1900 °C erwartungsgemäss eine vollkommene Mischkristallreihe zwischen den beiden kubischen (β 1) Nitridphasen δ -TaN und δ -NbN.

BRAUER und MOHR-ROSENBAUM(23) nitridierten homogene Niob-Tantal-Legierungen 12 h mit strömendem Ammoniakgas und anschliessend 10 h mit Stickstoff bei 1400 °C. Die an Tantal reichen Nitride zeigten die hexagonalen Phasen ϵ -TaN und ζ -TaN, die an Niob reichen Nitride die kubische Phase δ -NbN. Beim Metallverhältnis Nb/Ta = 50/50 At.% bildete sich ein Produkt, das überwiegend die Phase ζ -TaN, daneben jedoch geringe Anteile der hexagonalen Phase ϵ -TaN und geringe Anteile einer dritten Phase noch unbekannter Zusammensetzung und Kristallstruktur enthielt. Diese

unbekannte Phase konnte im Laufe der vorliegenden Arbeit anhand der Original-Röntgenfilme als ϵ -NbN identifiziert werden.

Auf den Untersuchungen von BRAUER und MOHR-ROSENBAUM(23) aufbauend, sollten in dieser Arbeit Nb/Ta-Legierungen mit noch enger abgestuftem Metallverhältnis unter genauer Beachtung der Parameter Temperatur, Druck und Versuchsdauer nitridiert werden.

Die Entdeckung einer neuen TaN-Phase mit Kristallstruktur der Phase ϵ -NbN machte im Laufe dieser Arbeit eine Umbenennung von ϵ -NbN notwendig, um den beiden Nitridphasen mit gleicher Struktur auch die gleichen Phasenbezeichnungen geben zu können. Diese Phasen werden in dieser Arbeit mit η_1 -TaN bzw. η_1 -NbN bezeichnet. Nähere Erläuterungen hierzu sind im Abschnitt C.1.1.5, Seite 39, angeführt. Die Tabelle 1 zeigt einen Vergleich der bisherigen und der neuen Phasenbezeichnungen von einigen Nb/Ta-Nitridphasen.

Tabelle 1 Nomenklatur einiger hexagonal
kristallisierender Nb/Ta-Nitride

Alte Bezeichnung	Neue Bezeichnung
ϵ -TaN ($a=5,186$, $c=2,913 \text{ \AA}$)	ϵ -TaN (wie vorher)
$\downarrow$ -TaN ($a=2,936$, $c=2,880 \text{ \AA}$)	$\downarrow$ -TaN (wie vorher)
- (bis 1977 nicht bekannt)	η -TaN ($a=2,959$, $c=11,292 \text{ \AA}$)
ϵ -NbN ($a=2,960$, $c=11,272 \text{ \AA}$)	η -NbN (wie vorher)
δ' -NbN ($a=2,973$, $c=5,558 \text{ \AA}$)	δ' -NbN (wie vorher)

B. EXPERIMENTELLE TECHNIK

B.1 APPARATIVER AUFBAU

Aus mehreren bekannten präparativen Methoden zur Darstellung von Niob - Tantal - Nitriden wurde für die vorliegende Arbeit die von BRAUER und ESSELBORN(20) beschriebene Nitridierung von pulverförmigem Metall im Ammoniakgasstrom bei erhöhten Temperaturen ausgewählt. Die Verwendung von Ammoniak als nitridierendem Agens liefert selbst bei geringfügig oxidisch verunreinigten Ausgangssubstanzen sehr reine Nitride. Eine geeignete Apparatur muss es erlauben, Reaktionstemperaturen zwischen 1100 °C und 1450 °C und die Strömungsgeschwindigkeit des Ammoniakgases über einen längeren Zeitraum hinweg konstant zu halten. Diese Anforderungen erfüllte die in den folgenden Abschnitten beschriebene Apparatur. Die Apparatur bestand aus einem Hochvakuumpumpstand, den beiden parallel betriebenen Reaktionsöfen mit Temperaturregelung und den Anlagen zur Reinigung und Zuführung von Ammoniak und Stickstoff. Eine schematische Ansicht der Versuchsanordnung ist in Abb. 1, Seite 8, wiedergegeben.

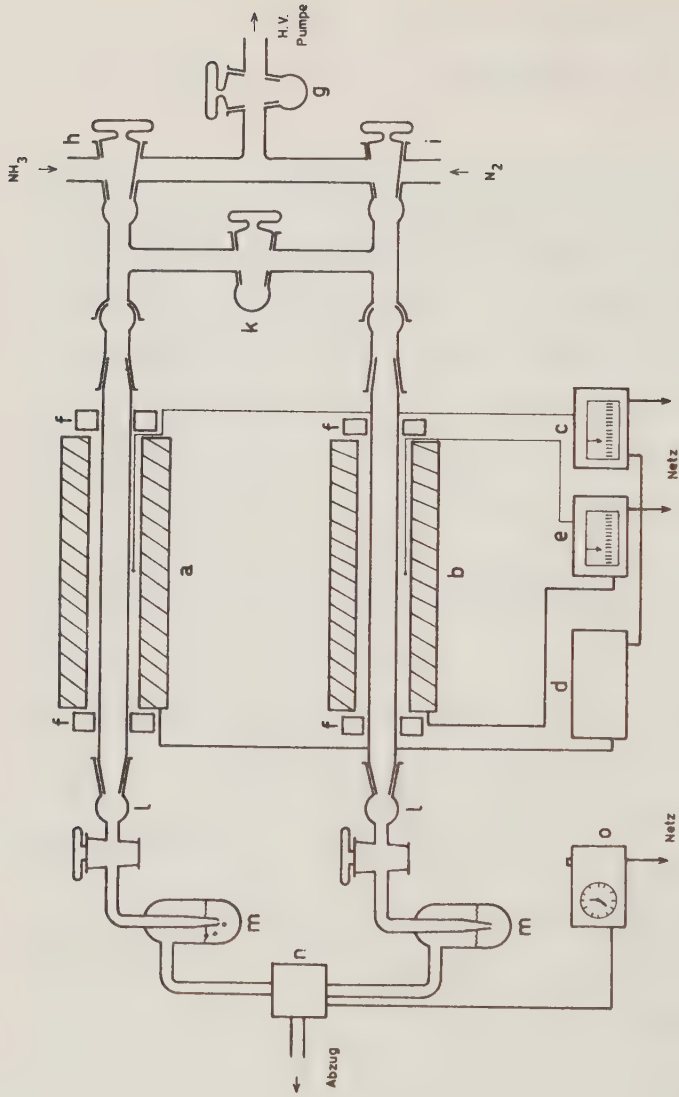


Abb. 1

Schematische Ansicht der Versuchsanordnung

- | | | | |
|---|---|--|--|
| a | Silitrohröfen | | |
| b | Silitstaböfen | | |
| c | Regler für Ofen a mit Pt/Pt-Rh 10 %
Thermoelement | | |
| d | Vorschalttransformator 1 : 4
für 60V Ofenspannung | | |
| e | Regler für Ofen b mit Pt/Pt-Rh 10 %
Thermoelement | | |
| f | wassergekühlte Manschetten auf
den Reaktionsrohren | | |
| g | Schiff'scher Durchgangshahn zum
Hochvakuumpumpestand | | |
| h | Schiff'scher Dreiweghahn zum
Pumpstand/zur Ammoniakreinigung | | |
| i | Schiff'scher Dreiweghahn zum
Pumpstand/zur Stickstoffreinigung | | |
| k | Schiff'scher Durchgangshahn | | |
| l | Schliffkappen NS 24 mit Absperrehahn | | |
| m | Blasenzähler mit Paraffinöl | | |
| n | Magnetventil | | |
| o | elektrische Schaltung | | |

B.1.1 HOCHVAKUUMPUMPSTAND

Zur Evakuierung der Reaktionsapparatur einschliesslich der beiden Gasreinigungsanlagen diente ein aus Drehschieberpumpe, Diffusionspumpe und Tiefkühlfalle bestehender Pumpstand.

Das Vorvakuum wurde von einer zweistufigen Öldrehschieberpumpe (G 1) ^{*}, das Feinvakuum von einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe aus Quarzglas (G 2) erzeugt. Zur Abscheidung kondensierbarer Gase und des rückdiffundierenden Quecksilberdampfes wurde eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle aus Duranglas verwendet. Das mit diesem Pumpstand erreichbare Endvakuum betrug nach einer halben Stunde zwischen 10^{-4} und 10^{-5} Torr. Die Porosität der verwendeten Hartporzellan-Reaktionsrohre erlaubte keine weitere Verbesserung des Vakuums. Die Messung des Druckes erfolgte mit einem Ionisations-Vakuummeter vom Glühkathodentyp (G 3).

* Eine Liste sämtlicher verwendeten Geräte mit genauer Typbezeichnung und Angabe der Herstellerfirma ist im Anhang aufgeführt. Gerätebezeichnungen tragen die Nummern (G 1) bis (G 21).

B.1.2 REAKTIONSÖFEN UND TEMPERATURREGELUNG

Für den gewünschten Temperaturbereich von 1100 °C bis 1450 °C eigneten sich besonders elektrisch beheizte Rohröfen mit einem Heizelement aus Siliciumcarbid. Ihre robuste Bauweise sicherte auch bei langen Versuchszeiten störungsfreien Betrieb und gute Temperaturkonstanz.

In der hier verwendeten Anordnung wurden zwei Silitöfen gleichzeitig betrieben. Der erste Reaktionsofen war mit vier stabförmigen elektrisch hintereinandergeschalteten Heizelementen (G 4) versehen und wurde in der Institutswerkstatt angefertigt. Der zweite Reaktionsofen war ein Silit-Rohrofen (G 5) mit einer lichten Weite des Heizrohres von 40 mm. Der Silit-Rohrofen wurde über einen Transformator mit 60 V betrieben, bei 1450 °C wurde eine Stromstärke von etwa 48 A im Ofenschaltkreis gemessen. Die beheizte Länge betrug bei beiden Öfen ungefähr 30 cm.

Die Temperaturregelung der Reaktionsöfen übernahmen zwei PID-Thyristorregler (G 6, G 7). Als Temperaturfühler und Rückführung dienten Pt/Pt-Rh 10 % - Thermoelemente. Die heiße Lötstelle der Thermoelemente lag zwar ausserhalb des Reaktionsrohres, jedoch genau unterhalb des Probenschiffchens zwischen

dem Reaktionsrohr und dem äusseren Schutzrohr, wie auch aus Abb. 2, Seite 13, ersichtlich ist. Die bei Eichmessungen ermittelte Temperaturdifferenz von 15 °C zwischen Schiffchenmitte und heisser Lötstelle wurde bei der Einstellung der Regler und der Messung der Reaktionstemperatur berücksichtigt. Die vorgewählte Reaktionstemperatur wurde im Bereich von 1100 °C bis 1450 °C mit einer maximalen Schwankung von ± 5 °C eingehalten.

B.1.3 REAKTIONSRÖHR, PROBENSCHIFFCHEN UND GETTER

Die Anordnung der Rohre innerhalb der beiden Silitöfen ist in Abb.2, Seite 13, schematisch wiedergegeben.

Das Reaktionsrohr aus Pythagorasmasse (G 8) wurde von einem Schutzrohr aus Sinterkorund (G 9) umgeben, um den direkten Kontakt der Silitstäbe mit dem Hartporzellan zu vermeiden. Die Korundschiffchen mit Gettermaterial und das Probenschiffchen wurden von einem inneren beiderseits offenen Schutzrohr aus Sinterkorund aufgenommen, das im Reaktionsrohr lag. Das äussere Schutzrohr aus Korund war auf beiden Seiten offen und wurde durch eine Halterung in der Mitte der Heizelemente fixiert.

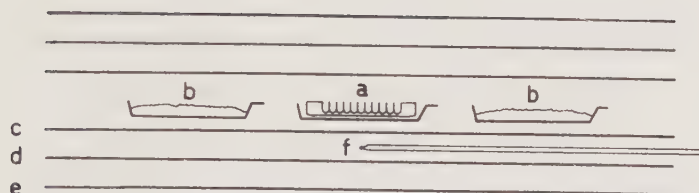


Abb. 2 Schematischer Schnitt durch ein Reaktionsrohr

- a Probenschiffchen aus Sinterkorund 75 x 10 x 8 mm
- b Getterschiffchen aus Sinterkorund 75 x 10 x 8 mm
- c inn. Schutzrohr aus Sinterkorund 300 x 18 x 14 mm
- d Reaktionsrohr aus Pythagorasmasse 800 x 26 x 19 mm
- e äuss. Schutzrohr aus Sinterkorund 700 x 35 x 28 mm
- f Thermoelement Pt/Pt-Rh - 10 %

Die relativ hohe Wärmeleitfähigkeit des Korunds machte eine intensive Kühlung der Rohrenden erforderlich. Dazu wurden 6 cm lange, wasserdurchflossene, teilbare Kühlmanchetten aus Aluminium verwendet.

Das 80 cm lange Reaktionsrohr aus Pythagorasmasse war zum Anschluss an den Hochvakuumumpstand und die Gaszuführung auf der einen Seite mit einem angeschmolzenen Duranglas-schliffkern NS 29 versehen. Die andere Seite trug zum Anschluss an das Magnetsteuerventil (G 11), dessen Funktion in Abschnitt B.1.5, Seite 22, näher erläutert wird, einen angeschmolzenen Schliffkern NS 24. Da der Ringspalt zwischen dem äusseren Schutzrohr und dem Reaktionsrohr maximal 1 mm mass, bereiteten Fertigungstoleranzen sowie das Durchbiegen der Rohre bei Temperaturen über 1400 °C erhebliche Schwierigkeiten.

Bei einigen Versuchen wurde dieser Spalt von einer Schutzgasatmosphäre aus hochgereinigtem Stickstoff oder Argon durchströmt, um der Diffusion von Sauerstoff bzw. Wasserdampf in den Reaktionsraum vorzubeugen. Ohne diese Schutzgasatmosphäre zeigten sich bei der Nitridierung mit Stickstoff merkliche Mengen oxidischer Verunreinigungen der Präparate. Bei der Verwendung von Ammoniak als nitridierendem Agens konnten im Gegensatz dazu keine Unterschiede in der Reinheit der Präparate festgestellt werden. Kleinere Mengen oxidischer Verunreinigungen, die bei der Herstellung und Zerkleinerung der Legierungsproben unvermeidlich sind, stören bei der Verwendung von Ammoniak nicht, da sie durch den Überschuss an entstehendem

Wasserstoff vollständig zu Wasser reduziert und im Gasstrom aus der Reaktionszone entfernt werden. Es ist auf diese Weise sogar möglich, feingepulvertes Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 in die entsprechenden Nitride zu überführen, wie BRAUER und ESSELBORN(20) feststellten.

In das Reaktionsrohr war das als inneres Schutzrohr bezeichnete Sinterkorundrohr eingelegt. Es reichte über die gesamte beheizte Länge des Ofens und übernahm hauptsächlich folgende Aufgaben:

Das Rohr schützte die in ihm befindlichen Proben- und Getterschiffchen vor einer Verunreinigung durch Siliciummonoxid, das bei Temperaturen oberhalb 1200°C durch reduktiven Angriff des Wasserstoffs auf die Porzellanmasse entsteht. Das Siliciummonoxid setzte sich bei der verwendeten Anordnung lediglich auf der äusseren Oberfläche des Schutzrohres als dunkler, glasig amorpher Belag ab.

Durch die erhebliche thermische und chemische Belastung der Reaktionsrohre kam es häufig vor, dass beim Aufheizen oder Abkühlen Haarrisse auftraten oder die Rohre sogar völlig zersprangen. Da die Rissbildung stets von der Mitte der Rohre ausging, wurden ohne inneres Schutzrohr die Proben bei einem Bruch des Porzellan-Reaktionsrohres jedesmal oxidiert. Bei der Oxi-

dation von Niob und Tantal zu Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 wird wegen der verschiedenen Dichten eine starke, bis zu siebenfache Volumenzunahme beobachtet. Dies führte fast immer zum Zersprengen des nachfolgend beschriebenen Probeneinsatzes und der Vermischung der Proben, die dadurch unbrauchbar wurden. Bei kleineren Rissen konnte der trotz des in der Apparatur herrschenden Überdruckes eingedrungene Sauerstoff von dem als Getter verwendeten Titannitridpulver vollständig gebunden werden.

Auf beiden Seiten des Probenschiffchens war ein mit Titannitrid gefülltes Sinterkorundschiffchen angeordnet. In Vorversuchen hatte sich sehr fein gepulvertes Titannitrid als Sauerstoffgetter gegenüber anderen Materialien wie Titanschwamm, Niob- und Tantalmetallpulver bewährt, da es im Gegensatz zu den erwähnten Metallen dem Reaktionsraum keinen Stickstoff durch Nitridbildung entzieht. Ausserdem zeigt das in reinster Form goldgelbe Pulver schon geringste Verunreinigungen der Gasatmosphäre durch Sauerstoff zuverlässig durch eine blaue Verfärbung an. Deutliche Verfärbungen des Getters waren stets ein sicherer Hinweis auf oxidische Verunreinigungen der Niob - Tantal - Nitride. Produkte aus solchen Versuchsreihen wurden nicht weiter untersucht.

Eine zunächst vorgenommene Unterteilung des Probenschiffchens in zwei bzw. sechs Fächer, die dazu dienen sollte, mehrere Proben getrennt aber gleichzeitig zu nitridieren, ergab bei der röntgenographischen Analyse der erhaltenen Produkte ein uneinheitliches Bild der Phasenverteilung. Da eine Probenserie aus elf verschiedenen Proben bestand (neun verschieden abgestufte Nb/Ta-Legierungen sowie reines Niob und Tantal), mussten bis zu sechs Versuche mit exakt reproduzierten Präparationsbedingungen durchgeführt werden. Dies war ohne mehrfache Wiederholungen nicht möglich. Erst die in Abb.3 gezeigte Ausführung des Probenschiffchens erwies sich als Ausweg aus diesen Schwierigkeiten.

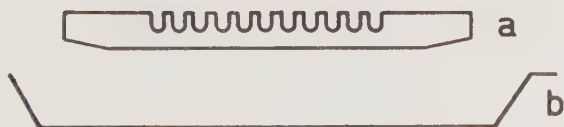


Abb. 3 Probenschiffchen mit Einsatz

- a Einsatz aus einem Stück Sinterkorundstab, 50 mm lang, $\varnothing$ 6 mm, 11 Einschnitte 4 mm tief, 2 mm breit auf 35 mm der Stablänge verteilt.
- b Schiffchen aus Sinterkorund 70 x 10 x 7 mm

Die spezielle Geometrie des Probenschiffchens erlaubte die gleichzeitige Nitridierung aller 11 Proben einer Versuchsserie. Der in das Alsinth-Schiffchen (G 9) eingepasste Probeneinsatz wurde mit Hilfe einer Diamantkreissäge aus 6 mm Rundmaterial (G9) angefertigt. Die Enden des Einsatzes wurden auf der Unterseite schräg angeschliffen, um das Herausnehmen des Einsatzes aus dem Schiffchen zu erleichtern. Der Einsatz lag an der abgerundeten Innenseite der Schiffchen dicht an, so dass in dem Probenschiffchen elf voneinander völlig getrennte Abteile entstanden. Ein Vermischen der Metallpulver konnte daher bei sorgsamem Einfüllen ausgeschlossen werden. Die Metallpulver sinterten während der Nitridierung bei Temperaturen zwischen 1100 °C und 1450 °C sowie Reaktionszeiten von 50 bis 300 h etwas zusammen. Es war daher möglich, die tablettenförmigen Präparate nach vorsichtigem Herausnehmen des gefüllten Einsatzes aus dem Schiffchen mittels eines feinen Pinsels ohne Vermischung in Gläschen abzufüllen.

Der Temperaturgradient innerhalb des Probenschiffchens betrug in der genutzten 35 mm - Zone 7 °C zwischen der Schiffchenmitte und dem ersten bzw. elften Einschnitt des Einsatzes. Sämtliche in der vorliegenden Arbeit berücksichtigten Ergebnisse stammen von Präparaten, die in solchen Einsätzen dargestellt wurden.

B.1.4 GASREINIGUNG UND GASREGELUNG

B.1.4.1 AMMONIAK

Das verwendete Ammoniakgas wurde einer Stahlflasche entnommen und in der in Abb.4 gezeigten Apparatur von den restlichen Feuchtigkeitsspuren befreit.

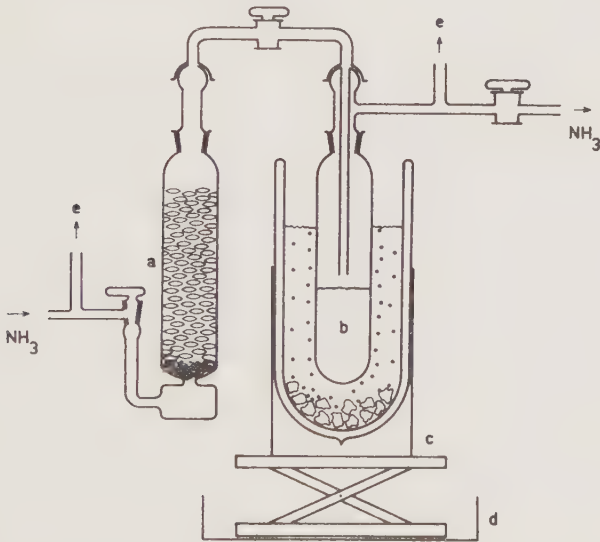


Abb. 4 Ammoniak - Gasreinigungsanlage

- a Turm mit KOH-Plätzchen
- b Falle mit Natriummetall
- c Dewar mit Methanol/Trockeneis-Kühlbad
- d Hebebühne mit Sicherheitswanne
- e zum Quecksilber-Überdruckventil nach Stock

Nach einer Vortrocknung in einem mit festem KOH beschickten Trockenturm wurde das Ammoniakgas in eine Falle über Natriummetall zur Feintrocknung einkondensiert. Als Kühlbad diente eine Methanol/Trockeneismischung (-76°C). Der Trockenturm, die Kühlfalle und die Nitridierungsapparatur konnten durch Glashähne voneinander getrennt werden. Vor den Trockenturm und hinter die Kondensationsfalle waren quecksilbergefüllte Überdruckventile nach Stock eingeschaltet.

Eine einkondensierte Menge von etwa 300 ml flüssigem Ammoniak reichte aus, einen gleichmässigen Gasstrom von 4 l/h über einen Zeitraum von 75 h hinweg einzuhalten. Der gewünschte Gasstrom wurde durch Verändern des Kühlbadniveaus mittels einer Hebebühne eingeregelt. Das verdampfte Ammoniak wurde der Nitridierungsapparatur durch Glasleitungen zugeführt.

B.1.4.2 STICKSTOFF

Gasförmiger Stickstoff diente als Schutzgas beim Einfüllen der Proben, zum Spülen der Apparatur und als Nitridierungsmittel während des Zeitraumes, in dem Ammoniak nachkondensiert werden musste. Der Stickstoff wurde einer Stahlflasche entnommen und einer Reinigung von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren in einer

Apparatur nach MEYER und RONGE(24) unterzogen.

Zur Entfernung von Sauerstoff strömte hierbei der Stickstoff durch einen beheizten, mit aktivem Kupfer beschickten Turm, anschliessend zur Bindung von Feuchtigkeitsspuren über Silicagel und Magnesiumperchlorat. Beide Gasreinigungen konnten bei Bedarf auf 10^{-4} Torr evakuiert werden.

B.1.5 GASZUFÜHRUNG

Eine schematische Darstellung des Hahn- und Leitungssystems gibt die Abb.1, Seite 8, wieder. Hierbei ist der Funktionszustand der Hähne während der Nitridierung mit Ammoniakgas gezeigt. Das gesamte Leitungssystem einschliesslich der beiden Gasreinigungen bestand mit Ausnahme der Reaktionsrohre aus Durranglas. Die Apparatur war aus mehreren durch Schliffe miteinander verbundenen Teilen zusammengefügt. Insgesamt waren drei Verbindungen als Kugelschliffe ausgeführt, um Spannungen auszugleichen. Sämtliche Hähne der Apparatur bis auf die Absperrhähne vor den Blasenzählern waren Schiff'sche Durchgangshähne. Alle Schliffverbindungen wurden mit Hochvakuumschliff-fett (G 10) abgedichtet.

Zur Kontrolle des Gasstromes dienten zwei mit Paraffinöl gefüllte Blasenähler. Ein Magnetventil (G 11) sicherte die gleichmässige Versorgung der beiden Reaktionsöfen mit Ammoniak. Da der Gasweg zu den Öfen unterschiedlich lang war, wurden ohne die Zwangssteuerung der Ammoniakversorgung durch das Magnetventil Produkte mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt beobachtet. Das Magnetventil gab abwechselnd den Gasweg über den Ofen 1 oder den Ofen 2 frei. Es wurde von einer elektrischen Schaltuhr (G 12) in einem 15-minütigen Takt gesteuert.

B.2 AUSGANGSMATERIALIEN

B.2.1 NIOB UND TANTAL

Ausser neun Legierungen verschiedener Zusammensetzung (B.2.2) wurden als Ausgangsmaterial auch reines Niob- und Tantalmetallpulver verwendet. Die Metallpulver wurden von der Fa. H.C. STARCK/GOSLAR zur Verfügung gestellt. Die Durchschnittskorngrössen der Metallpulver betrugen laut Herstellerangabe 2-5 μm (Nb) und 5-10 μm (Ta), die Werksanalyse der Niob- und Tantalpulver ergab einen Sauerstoffgehalt von 1800 ppm bzw. 1200 ppm. Die Verunreinigung der beiden Metalle durch die

Elemente Al, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Si, Sn, Ti, V, W und Zr betrug jeweils unter 10 ppm, die Verunreinigung durch Fe unter 50 ppm. Mehrfache Bestimmungen der Gitterkonstanten der beiden Metalle ergaben als Mittelwerte:

$$\text{Nb} \quad a = 3,310 \text{ \AA}$$

$$\text{Ta} \quad a = 3,308 \text{ \AA}$$

Diese Werte wurden nach der in Abschnitt B.3.1, Seite 28, näher beschriebenen Methode bestimmt; sie sind in guter Übereinstimmung mit der von GEBHARDT und SEGHEZZI (25) beschriebenen Aufweitung des Metallgitters durch gelösten Sauerstoff. Der relativ hohe Sauerstoffgehalt störte jedoch aus den oben erwähnten Gründen bei einer Nitridierung mit Ammoniak nicht.

B.2.2 NIOB - TANTAL - LEGIERUNGEN

Als Ausgangsmaterial lagen neun verschiedene homogene Niob-Tantal-Legierungen in Form von Schmelzknöpfen vor, die bei der Fa. W.C.HERAEUS/HANAU in einem Hochvakuumlichtbogenofen erschmolzen worden waren. Die analytische Zusammensetzung der

Legierungen gibt die Aufstellung in Tabelle 2 wieder. Die mehrfach bestimmten Gitterparameter wurden in die Tabelle mit aufgenommen.

Tabelle 2 Analytische Daten der Nb/Ta - Legierungen

Arbeitsbezeichnung	Gewichts % Nb	Atom % Nb	a [$\text{\AA}$]
--------------------	---------------	-----------	--------------------

Nb 10	8,1	14,75	3,310
Nb 20	17,0	28,45	3,310
Nb 30	26,1	40,80	3,310
Nb 40	36,9	53,20	3,309
Nb 50	46,9	63,24	3,309
Nb 60	56,5	71,62	3,308
Nb 70	67,2	80,00	3,308
Nb 80	76,4	86,30	3,307
Nb 90	86,3	92,46	3,307

Die Metallgehalte wurden gravimetrisch durch Verglühen der Metalle bei 900 °C an Luft zu den jeweiligen Pentoxiden gewonnen. Aus der Sauerstoffaufnahme wurde das Molverhältnis Niob zu Tantal errechnet. Vor der röntgenographischen Bestimmung der Gitterparameter wurden die zerkleinerten Proben jeweils 12 h bei 950 °C im Hochvakuum (10^{-5} Torr) entgast und getempert, da die Metallstruktur der Legierungen durch die Zerkleinerung (Feilen) stark deformiert wurde und die Röntgenreflexe der ungetemperten Proben stark verbreitert waren.

Zum Zerkleinern der zum Teil äusserst zähen Schmelzknöpfe wurden Präzisionsflachfeilen (G 13) verwendet. Die entstandenen Metallpulver hatten eine durchschnittliche Teilchengröße von 25 - 50 μm ; dieser Wert wurde durch optischen Vergleich unter dem Mikroskop ermittelt.

Die Verunreinigung der Nb/Ta-Legierungen durch Eisen aus dem Feilenstahl war unerheblich. Versuchsweise wurden durch Feilen hergestellte Metallpulver mit HCl behandelt und mit Ammoniumrhodanid auf Eisen geprüft. Es war keine signifikante Färbung der Lösung festzustellen. Versuche, die Proben statt durch Zerfeilen mit Hilfe einer rotierenden Siliciumcarbid-Trennscheibe auf die gewünschte Korngrösse zu bringen, ver-

liefen nicht erfolgreich, da sich die Proben lokal stark erhitzten und zudem durch SiC-Abrieb weitaus grössere Verunreinigungen auftraten als bei dem beschriebenen Abfeilen.

Auf die Möglichkeit, die Legierungen durch Hydrierung bei 500 °C zu verspröden, zu pulverisieren und anschliessend einer Dehydrierung im Hochvakuum bei 1000 °C zu unterziehen, wurde absichtlich verzichtet. Um den Einfluss einer reduzierenden stickstoffhaltigen Atmosphäre, die durch thermische Dissoziation des trockenen Ammoniakgases entsteht, möglichst unverfälscht studieren zu können, musste eine vorhergehende Wärmebehandlung und Gitteraufweitung durch Hydrierung ausgeschlossen werden.

B.2.3 AMMONIAK

Das verwendete Ammoniak wurde von der Fa. BASF bezogen und in der in Abschnitt B.1.4.1, Seite 19, beschriebenen Anlage nachgereinigt.

B.2.4 STICKSTOFF

Der Stickstoff hatte einen Reinheitsgrad von 99,99 % und wurde in der in Abschnitt B.1.4.2, Seite 20, beschriebenen Apparatur einer Nachreinigung unterzogen.

B.2.5 TITANNITRID

Das als Sauerstoffgetter verwendete Titannitrid lag als goldgelbes Pulver mit einer durchschnittlichen Korngrösse von 2-5 μm laut Herstellerangabe vor. Das Material wurde von der Fa. H.C.STARCK/GOSLAR zur Verfügung gestellt. Eine röntgenographische Untersuchung des Titannitrids ergab folgende Gitterkonstante:

$$\text{TiN} \quad a = 3,309 \text{ \AA}$$

Das Titannitrid wurde ohne weitere Reinigung als Getter eingesetzt.

B.3 UNTERSUCHUNGSMETHODEN

B.3.1 RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Von jedem erhaltenen Präparat wurde mindestens ein Röntgenpulverdiagramm, zuweilen auch mehrere Diagramme, angefertigt, vermessen, korrigiert und ausgewertet. Dabei wurde eine GUINIER - JAGODZINSKI - Kamera (G 14,15,16,17) in 45° -Subtraktionsstellung im Vorstrahlbereich mit $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) benutzt.

Die belichteten Röntgenfilme (G 18) wurden nur auf der Innenseite entwickelt, um die Messfehler bei der anschliessenden Längenkorrektur möglichst klein zu halten. Die Vermessung der getrockneten Filme erfolgte mit Hilfe eines Präzisionsvermessungsgerätes (G 19) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02 \text{ mm} \pm 0,005^{\circ} \theta$. Als Eichsubstanz (interner Standard) wurde Siliciumpulver ($a = 5,4304 \text{ \AA}$) verwendet.

Die Linienlagen der Guinierdiagramme wurden mit Hilfe des Rechenprogramms GUINIER(26) korrigiert. Die Verfeinerung der Gitterparameter erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung des Programms LSUCRE(27).

B.3.2 STICKSTOFFANALYSEN

Für die Bestimmung von Stickstoff in den erhaltenen Niob-Tantal-Nitriden wurde die von BRAUER und KERN(28) beschriebene modifizierte Analysenapparatur nach PREGL und ROTH(29) verwendet. Die gesamte Apparatur ist mit Schliffverbindungen zusammengesetzt und kann durch eine Diffusionspumpe auf Hochvakuum ausgepumpt werden. Diese Apparatur wurde in einigen Punkten weiter verbessert. Eine schematische Darstellung der modifizierten Apparatur zeigt die Abb. 5, Seite 30.

Das Azotometer wurde zur Erhaltung der Temperaturkonstanz mit einem Temperiermantel versehen, der an den externen Wasserkreislauf eines Thermostaten(G 20) angeschlossen war. Auf diese Weise konnte im Azotometer eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ eingehalten werden.

Für die Heizung der Kupfer- und der Kupferoxidfüllung wurden aufklappbare elektrisch beheizte Öfen (G21) verwendet. Eine fahrbare Halterung dieser Öfen ermöglichte es, sie während des Spül- und Evakuervorganges vom Verbrennungsrohr wegzuschieben. Die Arbeitstemperatur der Öfen von $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ veränderte sich dabei nicht.

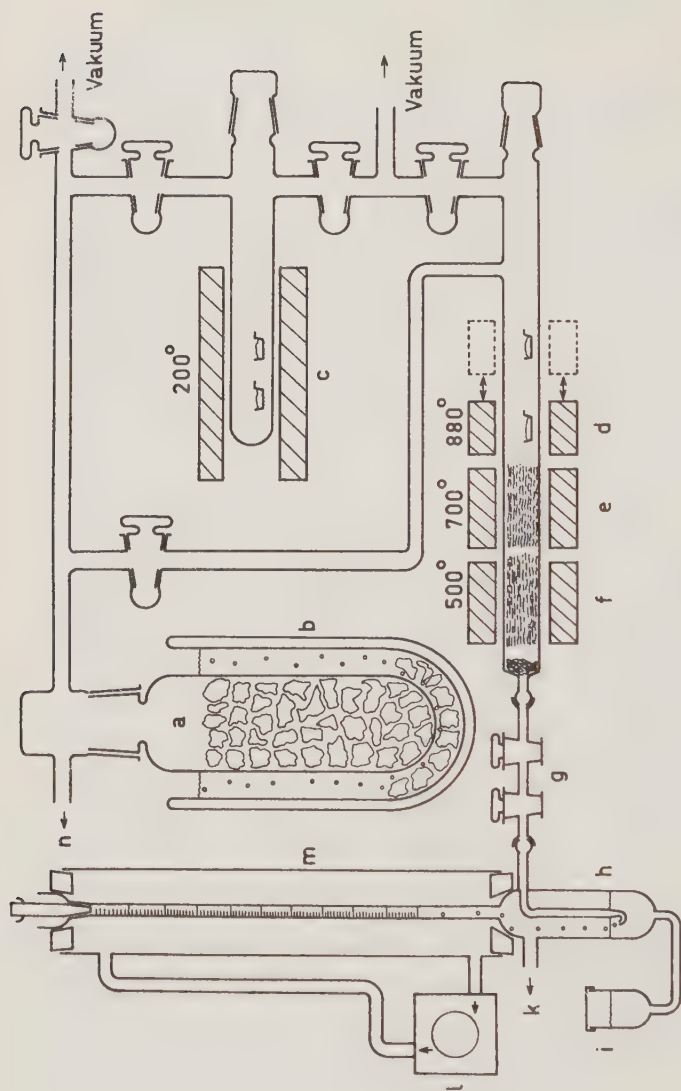


Abb. 5 Stickstoffanalysierapparatur

- a) Kühlfalle mit Trockeneis
- b) Dewar mit Methanol/Trockeneis-Mischung
- c) Entgasungssofen
- d) Reaktionssofen
- e) CuO - Ofen
- f) Cu - Ofen
- g) Kapillarschliffbrücke mit Hähnen
- h) Azotometer
- i) Quecksilber-Ausgleichsbehälter
- k) zum KOH -Ausgleichsgefäß
- l) Thermostat mit Umwälzpumpe
- m) Temperiermantel
- n) zum Stock'schen Überdruckventil

Zur Verbrennung der Proben mit Kupferoxid im CO_2 -Strom diente ebenfalls ein aufklappbarer elektrisch beheizter Ofen, der ständig auf einer Temperatur von 920°C gehalten wurde. Das Verbrennungsrohr aus Quarzglas wurde mit zwei Platinschiffchen gleichzeitig beschickt, die die mit Kupferoxid vermischten Proben enthielten. Die Schiffchen hatten untereinander einen Abstand von etwa 7 cm. Durch Verschieben des Verbrennungsofens konnten beide Proben nacheinander analysiert werden, ohne die Apparatur zwischendurch zu belüften.

Ausserdem wurde die Anlage durch einen elektrisch beheizten Rohrofen erweitert, der während der Analyse die vorbereitende Entgasung (1 h) zweier weiterer Proben im Hochvakuum bei 200°C und deren anschliessende Belüftung mit CO_2 -Gas ermöglichte.

B.4 DURCHFÜHRUNG DER NITRIDIERUNG

B.4.1 NITRIDIERUNG BEI 100°C

Zu Beginn der Präparation wurde das beschickte Probenschiffchen unter einer strömenden Stickstoffatmosphäre in das

Reaktionsrohr bis hinter das eine Getterschiffchen geschoben (siehe Abb.2, Seite 13). Nach dem Einführen des anderen Getterschiffchens wurde das Reaktionsrohr mit einer Schliffkappe geschlossen, 10 min auf Hochvakuum evakuiert und anschliessend mit Stickstoff gefüllt. Nach erfolgtem Druckausgleich wurde der in der Apparatur befindliche Stickstoff durch Ammoniak verdrängt und ein konstanter Gasstrom eingeregelt. Danach wurde der Silitofen auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt, was ungefähr 45 min dauerte.

Nach 200 h Reaktionszeit wurde der Ofen abgeschaltet und die Apparatur nach dem Erkalten mit Stickstoff gespült. Die Proben wurden dem Schiffchen entnommen, in einem Achatmörser zu einem feinen Pulver verrieben und nochmals unter den gleichen Bedingungen wie zuvor 100 h im Ammoniakstrom nitriert. Das Verreiben der Proben erwies sich als notwendig, da nach 200 h Reaktionsdauer röntgenographisch noch Beimengungen von Subnitridphasen ($Ta_2N \hat{=} \beta - TaN$, $Nb_2N \hat{=} \beta - NbN$) bemerkt wurden. Nach weiteren 100 h Nitridierung war die Anwesenheit dieser Phasen nicht mehr feststellbar und die Homogenität der Proben gewährleistet.

B.4.2 NITRIDIERUNG BEI 1200 °C - 1450 °C

Die Präparationen bei 1200 °C - 1450 °C erfolgten in der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Weise, ohne dass jedoch die Proben zwischendurch zerkleinert wurden. Die Versuchsdauer betrug in diesen Fällen jeweils 100 h. Dieser Zeitraum reichte bei Temperaturen ab 1200 °C aus, um vollständig nitridierte Produkte zu erhalten.

Bei jeder der Temperaturen 1100, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 und 1450 °C wurden unter gleichen Versuchsbedingungen 4 Probenserien nitridiert. Jede Serie bestand aus den elf verschiedenen Proben mit erwähnten Zusammensetzungen Nb/Ta.

In den folgenden Kapiteln werden analog zu den Arbeitsbezeichnungen für die Legierungen Nb 10 - Nb 90 die reinen Metalle Tantal und Niob als Nb 0 bzw. Nb 100 bezeichnet.

C E R G E B N I S S E

C.1 RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

C.1.1 DIE NITRIDPHASEN DER BINÄREN SYSTEME Nb - N UND Ta - N IM TEMPERATURBEREICH 1000 - 2000 °C

Zum besseren Verständnis der im Teil C.1.2 beschriebenen röntgenographischen Analyse werden die auftretenden Nitridphasen anhand ihrer Strukturdaten beschrieben.

C.1.1.1 DIE PHASE α - TaN

Die metallische α -Phase mit der kubisch raumzentrierten Struktur des Tantals vermag ohne grundsätzliche Änderung des Kristallgitters Stickstoff bis etwa 5 At.% zu lösen, wie BRAUER und LESSER (30) feststellten. Reines Tantal hat eine Gitterkonstante von $a = 3,303(1) \text{ \AA}$, Tantal mit 5 At.% gelöstem Stickstoff zeigt eine Gitterkonstante von $a = 3,318(1) \text{ \AA}$. In der α -Phase wird der Stickstoff statistisch verteilt in die grössten vorhandenen Lücken eingelagert.

C.1.1.2 DIE PHASE β - TaN

Die β -Phase tritt innerhalb der Grenzen der Zusammensetzung $\text{TaN}_{0,41} - \text{TaN}_{0,50}$ homogen auf. Als Formel kann daher für die β -Phase näherungsweise die Bezeichnung Ta_2N verwendet werden. Nach BRAUER und ZAPP (9) hat ihre hexagonale Elementarzelle die Gitterkonstanten $a = 3,048(1) \text{ \AA}$ und $c = 4,919(2) \text{ \AA}$; nach SCHÖNBERG (10) bei einer Zusammensetzung $\text{TaN}_{0,41} - \text{TaN}_{0,45}$ die Konstanten $a = 3,041 \text{ \AA}$ und $c = 4,907 \text{ \AA}$. TERA0 (14) untersuchte die β -Phase mittels Elektronenbeugung und beschrieb die Struktur übereinstimmend mit BRAUER und ZAPP (9) und SCHÖNBERG (10) in der Raumgruppe P 312, Nr. 149 der INTERNATIONAL TABLES (31).

Hierbei sind die Atomlagen dieselben wie bei den meisten Nitriden und Carbiden gleichen Formeltyps, z.B. Nb_2N , Nb_2C , Ta_2C , W_2C , Mo_2C . Die Tantalatome bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung mit den Punktlagen 0 0 0 , $1/3 \ 2/3 \ 1/2$. Die Stickstoffatome besetzen die grössten Gitterlücken statistisch in den Punktlagen $2/3 \ 1/3 \ 1/4$ oder $2/3 \ 1/3 \ 3/4$.

CONROY und CHRISTENSEN (32) berichteten von Neutronenbeugungsversuchen an einer Probe der Zusammensetzung $\text{TaN}_{0,43}$.

Die Strukturermittlung ergab unter Vergrößerung der Gitterkonstanten $a = 3a$ und Transformation des Koordinatensprungs nach $1/3 \ 2/3 \ 1/2$ für β -TaN die gleiche Struktur in der Raumgruppe $P \bar{3}1m$, Nr. 162 (31).

C.1.1.3 DIE PHASE ϵ -TaN

Die hexagonal kristallisierende Phase ϵ -TaN wurde etwa zur gleichen Zeit von BRAUER und ZAPP (9) und von SCHÖNBERG(10) gefunden. Beide Autoren beschrieben die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 5,180(1) \text{ \AA}$ und $c = 2,908(1) \text{ \AA}$ und gaben einen Strukturvorschlag in der Raumgruppe $P 6/mmm$, Nr. 191 (31) an mit 1 Ta in $1a \ 0 \ 0 \ 0$, 2 Ta in $2d \ 1/3 \ 2/3 \ 1/2$, $2/3 \ 1/3 \ 1/2$ und 3 N in $3f \ 1/2 \ 0 \ 0$, $0 \ 1/2 \ 0$, $1/2 \ 1/2 \ 0$.

Ta₁ hat hierbei 6 N-Nachbarn in trigonal-prismatischer Anordnung; Ta₂ ist von 6 N-Nachbarn in hexagonal ebener Anordnung umgeben. Die Stickstoffatome sind mit 6 Ta-Nachbarn tetragonal-bipyramidal koordiniert.

Die ϵ -Phase wurde ebenfalls von CHRISTENSEN (33) einer Neutronenbeugung unterzogen. Der Anteil der Streuintensität der Stickstoffatome an der Gesamtstreuintensität beträgt bei einer

Röntgenbeugung 0,9 %, bei einer Neutronenbeugung dagegen 64,9 %. Dies erlaubt eine erheblich bessere Punktlagenbestimmung der Stickstoffatome. CHRISTENSEN fand bei gleichen Ta-Lagen eine Verschiebung der N-Atome längs der hexagonalen a-Achse (0,3927-0,0005 0). Für die Struktur ergab sich die neue Raumgruppe $P\bar{3}$, Nr. 174 (31). Die Koordinationspolyeder dieser Struktur sind trigonal-eben (TaN_3) und trigonal-prismatisch (TaN_6).

C.1.1.4 DIE PHASE $\sqrt{3}$ -TaN

Die hexagonale $\sqrt{3}$ -Phase wurde 1954 von SCHÖNBERG (10) beschrieben, konnte jedoch später zunächst nicht mehr aufgefunden werden. BRAUER und MOHR (34) fanden 1971 diese Phase erneut, stellten aber nicht die von SCHÖNBERG (10) beschriebene Zusammensetzung $TaN_{0,86}$ fest, sondern ermittelten die exakt stöchiometrische Zusammensetzung $TaN_{1,00}$. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle sind $a = 2,936(2) \text{ \AA}$ und $c = 2,885(2) \text{ \AA}$; die Anordnung der Gitterbausteine in der Raumgruppe $P\bar{3}m$, Nr.187(31) und den besetzten Atomlagen 1 Ta in 1a 0 0 0 und 1 N in 1f $2/3 \ 1/3 \ 1/2$ entspricht der Wolframcarbid-Struktur. In dieser Struktur ist jedes Stickstoffatom mit sechs Ta-Atomen trigonal-prismatisch

umgeben; jedes Tantalatom hat sechs N-Nachbarn in oktaedrischer Anordnung.

C.1.1.5 DIE PHASE η -TaN

Diese Phase wurde im Verlauf der vorliegenden Arbeit neu aufgefunden. Bei einer Versuchstemperatur von 1350 °C, 1 at strömendem Ammoniak und 100 h Versuchsdauer lag die Phase η -TaN neben ϵ -TaN bei Zusammensetzungen der Proben Nb 0 und Nb 10 vor. Die Existenz der Phase konnte durch mehrere Versuche unter gleichen Bedingungen gesichert werden.

Die Reflexabfolge, das Intensitätsverhältnis und die Gitterkonstanten von η -TaN stimmten mit den entsprechenden Werten der NbN-Phase mit den Konstanten $a = 2,960 \text{ \AA}$ und $c = 11,272 \text{ \AA}$ (bisher ϵ -NbN) fast vollkommen überein. Für η -TaN wurde $a = 2,959(1) \text{ \AA}$ und $c = 11,292(1) \text{ \AA}$ gemessen. Es erschien daher sinnvoll, den Niob- und Tantalnitriden gleicher Kristallstruktur auch die gleiche Phasenbezeichnung zu geben. Dies war nur unter Umbenennung entweder der Phase ϵ -TaN oder ϵ -NbN möglich. Da die Bezeichnung ϵ -TaN historisch älter ist (1953) als die von SCHÖNBERG (19) verwendete Bezeichnung ϵ -NbN (1954), wurde für

die beiden isotypen Phasen die neue Bezeichnung η -TaN bzw. η -NbN gewählt. Die Kristallstruktur von η -NbN wird in Abschnitt C.1.1.10, Seite 42, besprochen.

C.1.1.6 DIE PHASE δ -TaN

Die Phase δ -TaN wurde zuerst von KIEFFER, ETTMAYER, FREUDHOFMEIER und GATTERER (11) beschrieben. Dieses Tantalnitrid besitzt ein kubisch flächenzentriertes Gitter vom Steinsalztyp (B1) mit der Gitterkonstante $a = 4,344 \text{ \AA}$ (1800 °C Versuchstemperatur, 1 h, 35 at N_2 -Druck). Die Phase δ -TaN zeigt wie die isomorphe Phase δ -NbN einen erheblichen Homogenitätsbereich, wobei die Stickstofflagen der Kristallstruktur im allgemeinen nicht vollständig besetzt sind. Die kubischen Phasen δ -NbN und δ -TaN sind miteinander unbegrenzt mischbar, wie GATTERER, ETTMAYER und KIEFFER (22) feststellten (1800 °C, 6 h, 30 at N_2).

C.1.1.7 DIE PHASE α -NbN

Die Löslichkeit von Stickstoff in der metallischen α -Phase wurde von vielen Autoren untersucht, u.a. von BRAUER und JANDER(17),

BRAUER und ESSELBORN (20), BRAUER und KIRNER (21), SCHÖNBERG(19), ELLIOTT und KOMJATHY (35), DÜRRSCHNABEL und HÖRZ(36), COST und WERT (37), GEBHARDT, FROMM und JAKOB (38) und TAYLOR und DOYLE (39). Die α -Phase vermag in die grössten Lücken des kubisch innenzentrierten Nb-Gitters bis zu 2 At.% Stickstoff einzulagern, wobei sich die Abmessungen der Elementarzelle von $a = 3,301(1) \text{ \AA}$ auf $a = 3,312(1) \text{ \AA}$ vergrössern. TAYLOR und DOYLE (39) fanden als maximale Löslichkeitsgrenzen 2,5 At.% bei 1500 °C, 5,2 At.% bei 1750 °C, 9,6 At.% bei 2000 °C und 14,6 At.% bei 2200 °C.

C.1.1.8 DIE PHASE β -NbN

Als β -Phase wird die der Formelzusammensetzung Nb_2N nahestehende Phase mit annähernd hexagonal dichtester Packung der Niob-Atome bezeichnet (19)(20). Wie bei der isomorphen Phase β -TaN sind die Stickstoffatome in den Oktaederlücken statistisch verteilt. Der Homogenitätsbereich wird von BRAUER und LESSER (30) mit $\text{NbN}_{0,4}$ ($a = 3,056(2) \text{ \AA}$, $c = 4,954(2) \text{ \AA}$) bis $\text{NbN}_{0,5}$ ($a = 3,056(2) \text{ \AA}$, $c = 4,995(2) \text{ \AA}$) angegeben.

C.1.1.9 DIE PHASE γ -NbN

Die tetragonal kristallisierende Phase γ -NbN wurde von den Autoren BRAUER und JANDER (17), SCHÖNBERG (19) und BRAUER und ESSELBORN (20) beschrieben. Der Homogenitätsbereich dieser Phase reicht von $\text{NbN}_{0,75}$ ($a = 4,385(2) \text{ \AA}$, $c = 4,310(2) \text{ \AA}$) bis $\text{NbN}_{0,79}$ ($a = 4,386(2) \text{ \AA}$, $c = 4,335(2) \text{ \AA}$). Das Achsenverhältnis c/a wächst mit zunehmendem Stickstoffgehalt an. Die Kristallstruktur der γ -Phase stellt eine tetragonal verzerrte Form des kubischen NaCl-Typs (B1) mit etwa 25 % Lücken im Stickstoffteilgitter dar.

C.1.1.10 DIE PHASE η -NbN

Die η -Phase besitzt nach BRAUER und ESSELBORN (20) die Formelzusammensetzung $\text{NbN}_{1,00}$ bis $\text{NbN}_{1,02}$. Die Phase kristallisiert in einer hexagonalen Zelle mit den Parametern $a = 2,959(1) \text{ \AA}$, $c = 11,271(2) \text{ \AA}$. Die Kristallstruktur der η -Phase wird von SCHÖNBERG (19) isotyp mit TiP (R.G. P $6_3/mmc$) angegeben, BRAUER und ESSELBORN (20) fanden jedoch eine bessere Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Reflexintensitäten für eine teilweise fehlgeordnete Struktur. Hier-

bei kristallisieren etwa 90 % des Gesamtgitters in der Raumgruppe $P 6_3/mmc$. Die Stickstoffatome werden in einer primitiv hexagonalen Anordnung lokalisiert: 2 N in $2d\ 0\ 0\ 0$, $0\ 0\ 1/4$, 2 N in $2e\ 0\ 0\ 1/2$, $0\ 0\ 3/4$, die Niobatome besetzen die Lagen 4 Nb in $4f\ 1/3\ 1/2\ 1/8$, $1/3\ 2/3\ 3/8$, $2/3\ 1/3$, $5/8$, $2/3\ 1/3\ 7/8$. Etwa 10 % des Gesamtgitters kristallisieren in der Raumgruppe $P \bar{3}c2$ mit 4 Nb in $4i\ 2/3\ 1/3\ 1/8$, $2/3\ 1/3\ 3/8$, $2/3\ 1/3\ 5/8$, $2/3\ 1/3\ 7/8$, 4 N in $2a, 2b\ 0\ 0\ 0$, $0\ 0\ 1/4$, $0\ 0\ 1/2$, $0\ 0\ 3/4$. Diese Annahme führt zu einer befriedigenden Übereinstimmung der berechneten Reflexintensitäten mit der Beobachtung. In beiden Strukturen finden sich wiederum trigonal-prismatische Koordinationspolyeder (NbN_6).

C.1.1.11 DIE PHASE δ' -NbN

Die von BRAUER und ESSELBORN (20) als δ' -NbN bezeichnete Phase kristallisiert hexagonal mit den Gitterkonstanten $a = 2,968(1)\ \text{\AA}$ und $c = 5,549(1)\ \text{\AA}$. Die Homogenitätsbreite der Phase reicht von der Zusammensetzung $NbN_{0,97}$ bis $NbN_{0,98}$. Das Kristallgitter der δ' -Phase besitzt nach übereinstimmenden Strukturvorschlägen von BRAUER und JANDER (17) und von SCHÖN-

BERG (19) eine Anti-NiAs-Konfiguration. Die Atomlagen in der Elementarzelle sind in der Raumgruppe $P 6_3/mmc$, Nr.194(31), 2 Nb in $2c \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$, $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$ und 2 N in $2a \ 0 \ 0 \ 0$, $0 \ 0 \ \frac{1}{2}$. TERA0 (14) bestätigte diesen Strukturvorschlag durch Elektronenbeugung an δ' -NbN.

C.1.1.12 DIE PHASE δ -NbN

Die in NaCl-Struktur kristallisierende Phase δ -NbN wurde 1925 von FRIEDRICH und SITTIG (15) und von BECKER und EBERT(16) beschrieben und von BRAUER und Mitarbeitern auf ihre Zusammensetzung, ihre Präparationsbedingungen und ihre Kristallstruktur hin untersucht. Die δ -Phase weist einen Homogenitätsbereich von $NbN_{0,88}$ - $NbN_{0,98}$ auf (1400 °C, Normaldruck), die Abmessungen der kubischen Elementarzelle ändern sich innerhalb der angegebenen Grenzen der Zusammensetzung von $a = 4,373(1) \text{ \AA}$ bis $a = 4,393(1) \text{ \AA}$. Präparationen von δ -NbN unter einem äusseren Stickstoffüberdruck bis 160 at bei Temperaturen oberhalb 1300 °C bis 1500 °C ergeben nach BRAUER und KIRNER (21) Zusammensetzungen des Nitrids bis $NbN_{1,06}$ bei $a = 4,376(1) \text{ \AA}$.

Die Gitterkonstante zeigt für Proben der Zusammensetzung $\text{NbN}_{1,00}$ ein deutliches Maximum. Die jeweiligen Abweichungen von dieser Zusammensetzung sind durch Unterbesetzungen der Teilgitter bedingt.

Die Phasen der Zusammensetzungen Ta_5N_6 , Ta_4N_5 , Ta_3N_5 , Nb_5N_6 , Nb_4N_5 , Nb_3N_5 wurden in dem vorgegebenen Temperaturbereich nicht beobachtet und sollen deshalb hier nicht besprochen werden.

C.1.2 ARBEITSABLAUF DER RÖNTGENOGRAPHISCHEN ANALYSE

Nach der Präparation wurden von jeder Probenserie insgesamt elf Guinier-Diagramme nach der in Abschnitt B.3.1 beschriebenen Methode angefertigt. Jedes Diagramm ergab einen Satz von etwa zwanzig bis dreissig längenkorrigierten Linienlagen.

Das Gibbs'sche Phasengesetz erlaubt für das aus Niob - Tantal - Stickstoff bestehende Zweikomponentensystem (Nb/Ta -Legierung als eine Komponente betrachtet) die gleichzeitige Anwesenheit von maximal drei Nitridphasen.

Fast jedes angefertigte Pulverdiagramm zeigte eine Überlagerung mehrerer Reflexmuster. Um diese komplexen Muster zu analysieren, wurden zunächst von jeder bekannten Nb- bzw. Ta-Nitridphase eine Reflexabfolgeliste für die verwendete $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung berechnet. Die für die Auswertung relevanten Reflexlisten sind im Anhang in den Tabellen A1 - A7, Seite 79 bis 85 für die Phasen η -TaN, ϵ -TaN, ζ -TaN, η -NbN, δ' -NbN, δ -NbN und γ -NbN aufgeführt.

Die ermittelten Linienlagen jedes Filmes wurden mit diesen Reflexabfolgen verglichen und den einzelnen Nitridphasen zugeordnet.

Mit Hilfe des Rechenprogramms LSUCRE (27) wurden die aus der Literatur bekannten 2 θ -Werte mit den gemessenen 2 θ -Werten verglichen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die verfeinerten Parameter errechnet. Die ermittelten Parameter wurden nach Nb/Ta-Zusammensetzung und Phasen geordnet, in Tabellen eingetragen. Die im Anhang aufgeführten Tabellen A8 - A14 geben eine Übersicht über die bei jeder Versuchstemperatur auftretenden Nitridphasen und deren verfeinerte aus jeweils vier Probenserien gemittelte Gitterparameter.

Diese Beobachtungen sind, nach Versuchstemperaturen getrennt, in den Abschnitten C.1.3 - C.1.9, Seiten 47 - 61, zusammengefasst. Ergänzend dazu wurde anhand der Intensitäten charakteristischer Linienlagen (z.B. 001, 100, 110, 200) das Mengenverhältnis der beobachteten Phasen zueinander für jedes Guinier-Diagramm abgeschätzt. Die aus mehreren Probenserien gemittelten Werte sind in graphischer Darstellung in den Abbildungen 6 - 12, Seiten 49 - 61, wiedergegeben.

C.1.3 NITRIDIERUNG BEI 1100 °C

Bei einer Reaktionstemperatur von 1100 °C und einer Versuchsdauer von 200 h wurde bei den Proben Nb 10 bis Nb 50 die Phase β -TaN beobachtet. Der geschätzte Intensitätsvergleich ergab dabei etwa gleiche Anteile der Phase β -TaN und der Summe der Phasen ϵ -TaN und γ -TaN.

Nach dem im Abschnitt B.4.1, Seite 32, erwähnten Verreiben der Produkte und nochmaligem Nitridieren mit Ammoniak (100 h bei 1100 °C) war die Phase β -TaN nicht mehr feststellbar.

Bei den tantalreichen Proben Nb 0 bis Nb 30 trat neben der dominierenden Phase γ -TaN die Phase ϵ -TaN auf. Die γ -Phase

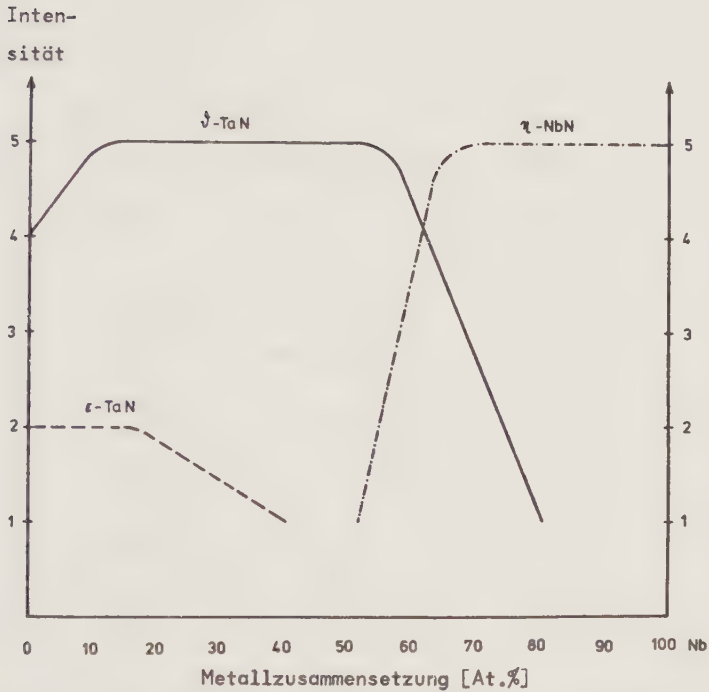
herrschte bei Nb 30 und Nb 40 vor; bei Nb 50 wurde sie durch η -NbN abgelöst. Für diese drei Phasen wurden folgende Gitterparameter gemessen:

ϵ -TaN	Nb 0	$a = 5,191(1) \text{ \AA}$	$c = 2,908(1) \text{ \AA}$
	Nb 20	$a = 5,195(2) \text{ \AA}$	$c = 2,908(1) \text{ \AA}$
$\downarrow$ -TaN	Nb 0	$a = 2,932(2) \text{ \AA}$	$c = 2,881(1) \text{ \AA}$
	Nb 50	$a = 2,940(2) \text{ \AA}$	$c = 2,874(2) \text{ \AA}$
η -NbN	Nb 50	$a = 2,949(2) \text{ \AA}$	$c = 11,326(4) \text{ \AA}$
	Nb 100	$a = 2,959(1) \text{ \AA}$	$c = 11,272(2) \text{ \AA}$

Bei den Phasen ϵ -TaN und $\downarrow$ -TaN war eine leichte Zunahme des Zellvolumens (0,15 % bzw. 0,3 %) bei steigendem Niobgehalt festzustellen; die Phase η -NbN zeigte einen deutlichen Gang der Elementarzellabmessungen. Das Zellvolumen blieb dabei annähernd gleich ($85,48 \text{ \AA}^3$ bzw. $85,37 \text{ \AA}^3 \pm 0,12 \text{ \%}$ Abnahme). Bemerkenswert sind die bei Nb 50 fast gleichen Parameter der [001]-Achsen von $\downarrow$ -TaN und η -NbN ($2,940(2) \text{ \AA}$ und $2,949(2) \text{ \AA}$). Das aus Intensitätsvergleichen der Reflexmuster abgeschätzte Mengenverhältnis der bei 1100°C beobachteten Nitridphasen gibt die Abbildung 6 wieder.

In den graphischen Darstellungen der Abb. 6-12 sind die Mengenanteile der Nitridphasen gegen die Zusammensetzung aufgetragen.

Abb. 6 Intensitätsvergleich der Nitridphasen
im Röntgendiagramm bei 1100 °C



Abstufung der geschätzten Intensitäten: 1 = s.schwach
2 = schwach 3 = mittel 4 = stark 5 = s.stark

In diesen Diagrammen sind die von den Arbeitsbezeichnungen abweichenden genauen Zusammensetzungen angegeben.

C.1.4 NITRIDIERUNG BEI 1200 °C

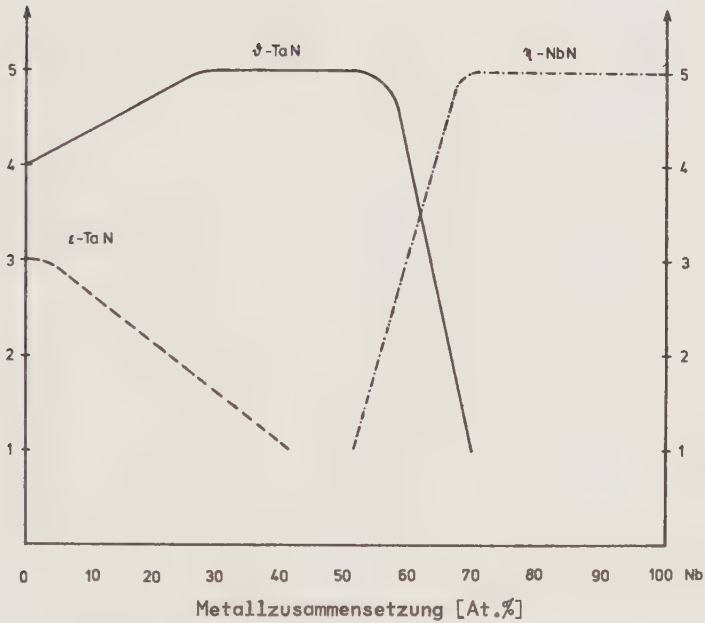
Gegenüber den Beobachtungen bei 1100 °C ergab sich bei 1200 °C ein sehr ähnliches Bild. Bei reinem Tantal (Nb 0) zeigten die Phasen ϵ -TaN und $\sqrt{3}$ -TaN etwa gleiche Intensität; die ϵ -Phase verschwand bei Nb 30, die $\sqrt{3}$ -Phase bei Nb 70. Ab Nb 40 trat die Phase η -NbN bis Nb 100 auf. Für diese Phasen wurden folgende Gitterparameter gemessen:

ϵ -TaN	Nb	0	$a = 5,192(1) \text{ \AA}$	$c = 2,909(1) \text{ \AA}$
	Nb	20	$a = 5,195(2) \text{ \AA}$	$c = 2,908(1) \text{ \AA}$
$\sqrt{3}$ -TaN	Nb	0	$a = 2,933(2) \text{ \AA}$	$c = 2,882(1) \text{ \AA}$
	Nb	60	$a = 2,938(2) \text{ \AA}$	$c = 2,880(2) \text{ \AA}$
η -NbN	Nb	40	$a = 2,953(1) \text{ \AA}$	$c = 11,320(4) \text{ \AA}$
	Nb	100	$a = 2,960(1) \text{ \AA}$	$c = 11,274(3) \text{ \AA}$

Die Abbildung 7 zeigt die Intensitätsverteilung dieser Phasen im Guinier-Diagramm bei 1200 °C.

Abb. 7 Intensitätsvergleich der Nitridphasen
im Röntgendiagramm bei 1200 °C

Inten-
sität



Abstufung der geschätzten Intensitäten: 1 = s.schwach

2 = schwach 3 = mittel 4 = stark 5 = s.stark

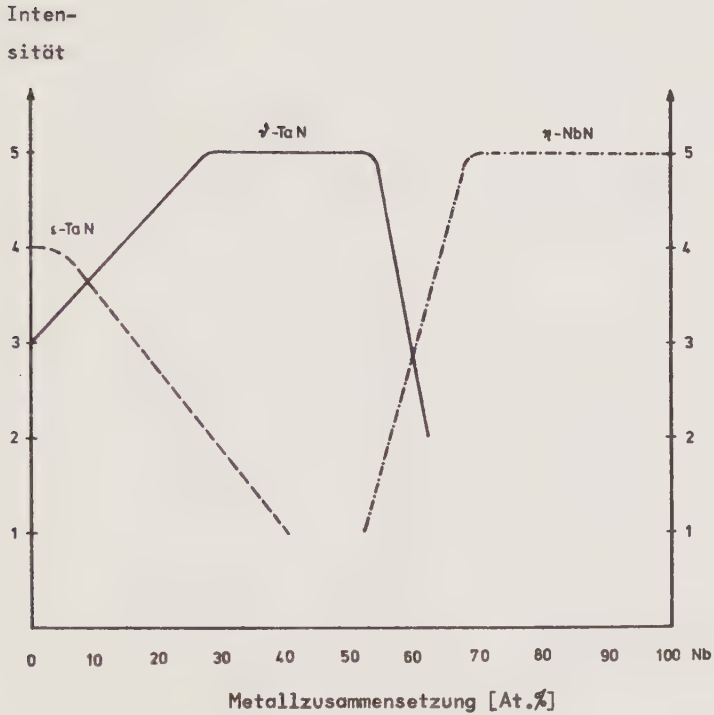
C.1.5 NITRIDIERUNG BEI 1250 °C

Die Nitridierung bei 1250 °C zeigte gegenüber 1200 °C ein stärkeres Auftreten der Phase ϵ -TaN im Vergleich zu δ -TaN bei sonst ähnlicher Phasenverteilung. Die ϵ -Phase trat bis Nb 30 auf, die δ -Phase bis Nb 50. Ab Nb 40 wurde die Phase η -NbN bis Nb 100 beobachtet. Folgende Gitterparameter wurden für diese Phasen bestimmt:

ϵ -TaN	Nb 0	$a = 5,192(1) \text{ \AA}$	$c = 2,909(1) \text{ \AA}$
	Nb 30	$a = 5,195(2) \text{ \AA}$	$c = 2,909(1) \text{ \AA}$
δ -TaN	Nb 0	$a = 2,933(1) \text{ \AA}$	$c = 2,882(1) \text{ \AA}$
	Nb 50	$a = 2,940(1) \text{ \AA}$	$c = 2,876(1) \text{ \AA}$
η -NbN	Nb 40	$a = 2,954(2) \text{ \AA}$	$c = 11,314(5) \text{ \AA}$
	Nb 100	$a = 2,960(1) \text{ \AA}$	$c = 11,272(1) \text{ \AA}$

Die Abbildung 8 zeigt die Intensitätsverteilung der drei Phasen im Röntgendiagramm.

Abb. 8 Intensitätsvergleich der Nitridphasen
im Röntgendiagramm bei 1250 °C



Abstufung der geschätzten Intensitäten: 1 = s.schwach

2 = schwach 3 = mittel 4 = stark 5 = s.stark

C.1.6 NITRIDIERUNG BEI 1300 °C

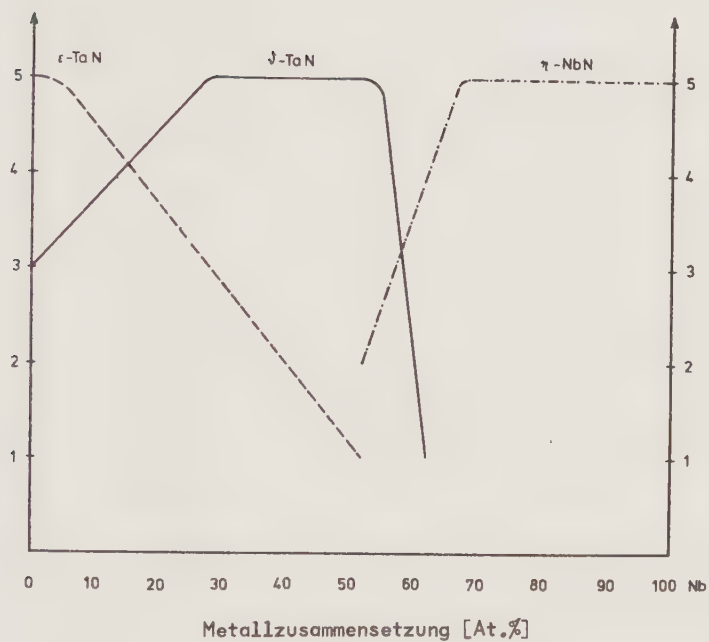
Die Pulverdiagramme der bei 1300 °C nitridierten Proben zeigten deutlich das Verdrängen der Phase δ -TaN durch ϵ -TaN bei den Zusammensetzungen Nb 0 und Nb 10. Ansonsten waren fast keine Unterschiede gegenüber der Nitridierung bei 1250 °C festzustellen. Folgende Gitterparameter wurden gemessen:

ϵ -TaN	Nb 0	$a = 5,191(1) \text{ \AA}$	$c = 2,909(1) \text{ \AA}$
	Nb 40	$a = 5,194(2) \text{ \AA}$	$c = 2,910(1) \text{ \AA}$
δ -TaN	Nb 0	$a = 2,933(2) \text{ \AA}$	$c = 2,882(1) \text{ \AA}$
	Nb 50	$a = 2,938(2) \text{ \AA}$	$c = 2,877(1) \text{ \AA}$
η -NbN	Nb 40	$a = 2,951(2) \text{ \AA}$	$c = 11,316(5) \text{ \AA}$
	Nb 100	$a = 2,960(1) \text{ \AA}$	$c = 11,272(2) \text{ \AA}$

Die Abbildung 9 zeigt die Intensitätsverteilung der drei Nitridphasen im Röntgendiagramm.

Abb. 9 Intensitätsvergleich der Nitridphasen
im Röntgendiagramm bei 1300 °C

Inten-
sität



Abstufung der geschätzten Intensitäten: 1 = s.schwach

2 = schwach 3 = mittel 4 = stark 5 = s.stark

C.1.7 NITRIDIERUNG BEI 1350 °C

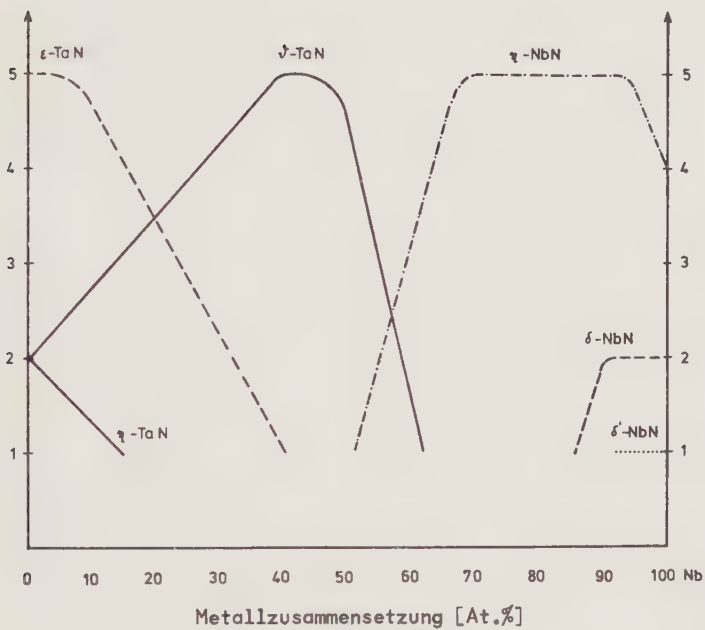
Bei 1350 °C traten ausser den bisher beobachteten Phasen drei weitere Phasen auf. Bei Nb 0 und Nb 10 wurde neben ϵ -Ta₂N und δ -Ta₂N die neu entdeckte Phase η -Ta₂N gefunden. Ab Nb 80 wurde die kubische Phase δ -NbN beobachtet. Ausserdem trat bei reinem Niob (Nb 100) die hexagonale Phase δ' -NbN auf. Es wurden folgende Parameter gemessen:

η -Ta ₂ N	Nb 0	$a = 2,959(1) \text{ \AA}$	$c = 11,290(2) \text{ \AA}$
	Nb 10	$a = 2,959(1) \text{ \AA}$	$c = 11,288(2) \text{ \AA}$
ϵ -Ta ₂ N	Nb 0	$a = 5,191(1) \text{ \AA}$	$c = 2,909(1) \text{ \AA}$
	Nb 30	$a = 5,195(2) \text{ \AA}$	$c = 2,908(1) \text{ \AA}$
δ -Ta ₂ N	Nb 0	$a = 2,934(1) \text{ \AA}$	$c = 2,880(1) \text{ \AA}$
	Nb 50	$a = 2,940(2) \text{ \AA}$	$c = 2,878(1) \text{ \AA}$
η -NbN	Nb 40	$a = 2,952(1) \text{ \AA}$	$c = 11,315(5) \text{ \AA}$
	Nb 100	$a = 2,960(1) \text{ \AA}$	$c = 11,275(2) \text{ \AA}$
δ' -NbN	Nb 100	$a = 2,969(2) \text{ \AA}$	$c = 5,551(2) \text{ \AA}$
δ -NbN	Nb 80	$a = 4,383(2) \text{ \AA}$	
	Nb 100	$a = 4,388(2) \text{ \AA}$	

Einen Überblick über die Intensitätsverteilung dieser sechs Nitridphasen im Röntgendiagramm zeigt die Abb.10.

Abb. 10 Intensitätsvergleich der Nitridphasen
im Röntgendiagramm bei 1350 °C

Inten-
sität



Abstufung der geschätzten Intensitäten: 1 = s.schwach

2 = schwach 3 = mittel 4 = stark 5 = s.stark

C.1.8 NITRIDIERUNG BEI 1400 °C

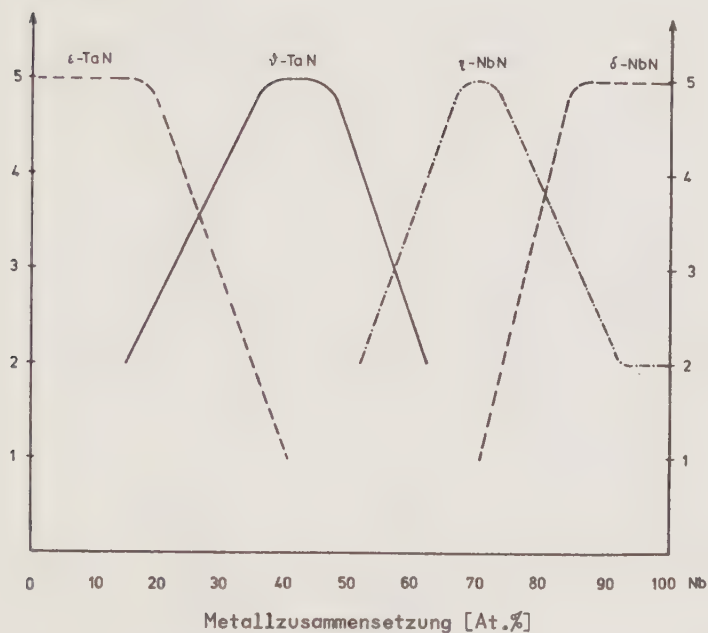
Bei 1400 °C wurden vier Phasen beobachtet: ϵ -TaN, ζ -TaN, η -NbN und δ -NbN. Die Phase ϵ -TaN trat bei Nb 0 alleine auf und verschwand bei Nb 40, ζ -TaN wurde von Nb 10 bis Nb 50, η -NbN von Nb 40 bis Nb 100 und δ -NbN von Nb 60 bis Nb 100 beobachtet. Folgende Gitterparameter wurden gemessen:

ϵ -TaN	Nb 0	$a = 5,191(1) \text{ \AA}$	$c = 2,909(1) \text{ \AA}$
	Nb 40	$a = 5,195(2) \text{ \AA}$	$c = 2,908(1) \text{ \AA}$
ζ -TaN	Nb 10	$a = 2,936(1) \text{ \AA}$	$c = 2,880(1) \text{ \AA}$
	Nb 50	$a = 2,940(2) \text{ \AA}$	$c = 2,877(2) \text{ \AA}$
η -NbN	Nb 40	$a = 2,952(2) \text{ \AA}$	$c = 11,313(5) \text{ \AA}$
	Nb 100	$a = 2,960(1) \text{ \AA}$	$c = 11,272(2) \text{ \AA}$
δ -NbN	Nb 60	$a = 4,382(2) \text{ \AA}$	
	Nb 100	$a = 4,388(2) \text{ \AA}$	

Die Abbildung 11 zeigt die Intensitätsverteilung dieser Phasen im Röntgendiagramm.

Abb. 11 Intensitätsvergleich der Nitridphasen
im Röntgendiagramm bei 1400 °C

Inten-
sität



Abstufung der geschätzten Intensitäten: 1 = s.schwach

2 = schwach 3 = mittel 4 = stark 5 = s.stark

C.1.9 NITRIDIERUNG BEI 1450 °C

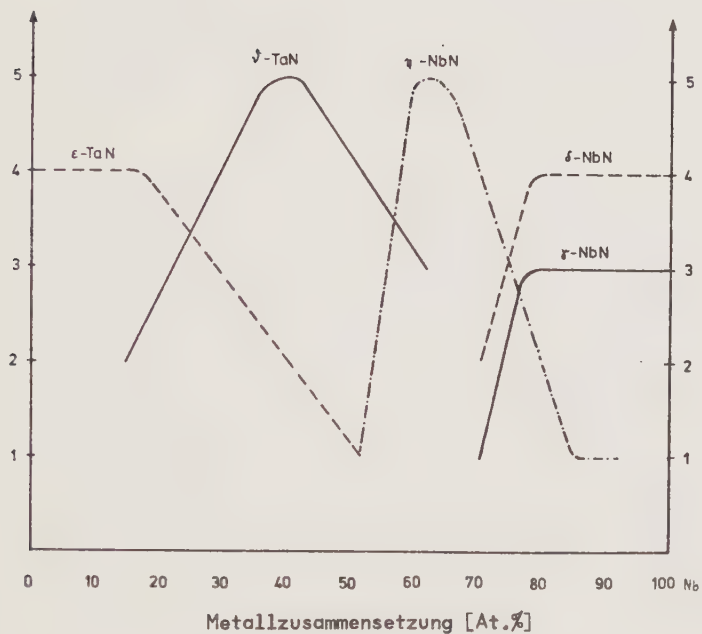
Bei 1450 °C Reaktionstemperatur und 30 h Versuchsdauer wurden die Phasen ϵ -TaN, δ -TaN, η -NbN und δ -NbN beobachtet. Nach 100 h Versuchsdauer machte sich die Zersetzungstendenz (Stickstoffabspaltung) der bereits gebildeten kubischen δ -NbN-Phase durch das Auftreten der tetragonalen Phase γ -NbN ($\text{NbN}_{0,74}$ - $\text{NbN}_{0,79}$) deutlich bemerkbar.

Die Phase ϵ -TaN trat von Nb 0 bis Nb 40 auf, δ -TaN von Nb 10 bis Nb 50. Die Phase η -NbN wurde von Nb 40 bis Nb 90, γ -NbN von Nb 70 bis Nb 100 und δ -NbN von Nb 50 bis Nb 100 beobachtet. Für diese fünf Phasen wurden folgende Gitterkonstanten ermittelt:

ϵ -TaN	Nb 0	$a = 5,192(1) \text{ \AA}$	$c = 2,908(1) \text{ \AA}$
	Nb 40	$a = 5,196(2) \text{ \AA}$	$c = 2,908(1) \text{ \AA}$
δ -TaN	Nb 10	$a = 2,936(1) \text{ \AA}$	$c = 2,880(1) \text{ \AA}$
	Nb 50	$a = 2,940(2) \text{ \AA}$	$c = 2,877(2) \text{ \AA}$
η -NbN	Nb 40	$a = 2,952(1) \text{ \AA}$	$c = 11,316(5) \text{ \AA}$
	Nb 90	$a = 2,959(1) \text{ \AA}$	$c = 11,276(2) \text{ \AA}$
γ -NbN	Nb 70	$a = 4,379(2) \text{ \AA}$	$c = 4,327(2) \text{ \AA}$
	Nb 100	$a = 4,388(2) \text{ \AA}$	$c = 4,333(2) \text{ \AA}$
δ -NbN	Nb 50	$a = 4,377(2) \text{ \AA}$	
	Nb 100	$a = 4,388(2) \text{ \AA}$	

Abb. 12 Intensitätsvergleich der Nitridphasen
im Röntgendiagramm bei 1450 °C

Inten-
sität



Abstufung der geschätzten Intensitäten: 1 = s.schwach

2 = schwach 3 = mittel 4 = stark 5 = s.stark

C.2 STICKSTOFFANALYSEN

Wie im Abschnitt B.4.2, Seite 34, beschrieben, wurden bei jeder Reaktionstemperatur vier Probenserien unter gleichen Bedingungen nitridiert. Davon wurden jeweils zwei Serien einer Stickstoffanalyse unterzogen. Die Stickstoffgehalte wurden nach der in Abschnitt B.3.2, Seite 29, beschriebenen Methode bestimmt.

Die erhaltenen Stickstoffwerte von verschiedenen Proben gleicher Nb/Ta-Zusammensetzung und gleicher Behandlung wurden gemittelt. Die Ergebnisse der Stickstoffanalysen sind in den Tabellen 3, 4 und 5 zusammengefasst; diese Tabellen enthalten ausserdem die röntgenographisch bestimmte Phasenzusammensetzung der untersuchten Proben. Die in den Tabellen angegebenen Indices der Formelzusammensetzungen $\text{MeN}_{()}$ beziehen sich auf den atomaren Anteil des Stickstoffes am Mischnitrid. Für die Berechnung der Stickstoffgehalte wurden die in Tabelle 2, Seite 24, angegebenen atomaren Zusammensetzungen der Nb/Ta-Legierungen verwendet. Das folgende Rechenbeispiel zeigt den Gang einer Berechnung unter Verwendung des aus der Metallzusammensetzung Nb/Ta abgeleiteten theoretischen Atomgewichts einer Nb/Ta-Legierung.

Ein in der Tabelle 5, Seite 67, verzeichneter Stickstoffindex von 0,97 für Nb 30 bei 1450 °C bezieht sich auf die Formel (Nb/Ta) $N_{0,97}$.

$$\text{Nb 30} \hat{=} 40,8 \text{ At.\% Nb} + 59,2 \text{ At.\% Ta}$$

$$\text{MG Nb 30} = 145,026 \text{ g}$$

$$\text{Nb 30 } N_{1,00} \hat{=} 8,807 \text{ Gew.\% N}$$

$$\text{gefunden} = 8,543 \text{ Gew.\% N}$$

$$\hat{=} \text{Nb 30 } N_{0,97}$$

Eine Abweichung der Stickstoffatomzahl von 1,00 (meist Defizit von Stickstoff) wird so aufgefasst, dass sich die Abweichung im Metall/N-Verhältnis gleichmässig auf beide Metalle gemäss deren Atomverhältnis verteilt, da von homogenen Legierungen ausgegangen wurde. Bei grösseren Stickstoffdefiziten erscheint es jedoch sinnvoll, denjenigen Phasen die Abweichung vom Verhältnis 1 : 1 zuzuordnen, bei denen eine Homogenitätsbreite bekannt ist wie bei $\gamma\text{-NbN}$ ($\text{NbN}_{0,75}\text{-NbN}_{0,79}$) und $\delta\text{-NbN}$ ($\text{NbN}_{0,88}\text{-NbN}_{1,06}$). Es war mit den vorhandenen technischen Mitteln nicht möglich, die genauen Zusammensetzungen (Niob/Tantal und Metall/Stickstoff) der einzelnen Phasen im vorliegenden Phasengemenge zu bestimmen.

Die Tabelle 3 zeigt bei den Reaktionstemperaturen 1100 °C, 1200 °C und 1250 °C das Auftreten der hexagonalen Phasen

ϵ -TaN, ζ -TaN und η -NbN mit annähernder Zusammensetzung $\text{MeN}_{1,00}$. Geringe Abweichungen der ermittelten Stickstoffgehalte von dieser stöchiometrischen Zusammensetzung können von dem Analysenfehler (0,3 %), einer möglichen, nicht bemerkten Vermischung der Proben beim Beschicken des Probenschiffchens oder einer röntgenographisch nicht mehr erkennbaren Beimischung von Phasen niedrigeren Stickstoffgehalts (β -TaN, β -NbN) herrühren.

Die Tabelle 4 erfasst die Stickstoffgehalte der bei höheren Temperaturen präparierten Nitride. Auch sie sind fast stöchiometrisch zusammengesetzt. Bei 1350 °C erscheint die neu beobachtete Phase η -TaN neben ϵ -TaN. Ausserdem treten die Phasen δ' -NbN und δ -NbN auf.

Abweichungen von der Stöchiometrie von Mononitriden werden erst bei den höchsten hier angewendeten Temperaturen 1400 °C und 1450 °C beobachtet, wie die Tabelle 5, Seite 67, zeigt. Hier wird die Instabilität der kubischen Phase δ -NbN unter Atmosphärendruck deutlich. Es ist bekannt, dass die untere Phasengrenze von δ -NbN bei der Zusammensetzung $\text{NbN}_{0,88}$ liegt (21). Bei 1450 °C ist der Stickstoffzersetzungsdruck so gross, dass die Phasengrenze unterschritten wird und δ -NbN sich teilweise unter Stickstoffabgabe in die tetragonale Phase γ -NbN mit der Zusammensetzung $\text{NbN}_{0,74-0,79}$ umwandelt. Obwohl die Phase η -NbN bei

Nb 100 nicht mehr existiert (20), tritt sie von Nb 40 bis Nb 90 auf, was sich nur durch eine Stabilisierung dieser Phase durch eingebautes Tantal erklären lässt.

Tabelle 3 Formelzusammensetzungen der Mischnitride
MeN() bei 1100 °C, 1200 °C und 1250 °C

Arbeitsbe- zeichnung	1100 °C		1200 °C		1250 °C	
	MeN() Phasen		MeN() Phasen		MeN() Phasen	
Nb 0	1,00	2, 3	1,00	2, 3	1,00	2, 3
Nb 10	1,00	2, 3	1,00	2, 3	0,99	2, 3
Nb 20	0,99	2, 3	1,00	2, 3	0,98	2, 3
Nb 30	0,98	2, 3	1,00	2, 3	0,98	2, 3
Nb 40	0,97	3, 4	1,01	3, 4	0,95	3, 4
Nb 50	0,98	3, 4	1,00	3, 4	0,97	3, 4
Nb 60	0,98	3, 4	1,00	3, 4	0,99	4
Nb 70	0,99	3, 4	1,00	4	0,99	4
Nb 80	0,99	4	1,00	4	1,00	4
Nb 90	1,00	4	1,00	4	1,00	4
Nb 100	1,00	4	1,00	4	1,01	4

Bezeichnung der Nitridphasen:

2 = ϵ -TaN

3 = γ -TaN

4 = η -NbN

Tabelle 4 Formelzusammensetzungen der Mischnitride

$\text{MeN}(\quad)$ bei 1300 °C und 1350 °C

Arbeitsbe- zeichnung	1300 °C $\text{MeN}(\quad)$ Phasen	1350 °C $\text{MeN}(\quad)$ Phasen
Nb 0	0,99 2, 3	0,99 1, 2
Nb 10	0,99 2, 3	0,99 2, 3
Nb 20	0,97 2, 3	0,99 2, 3
Nb 30	0,98 2, 3	0,98 2, 3
Nb 40	0,98 2, 3, 4	0,98 3, 4
Nb 50	0,99 3, 4	0,99 3, 4
Nb 60	0,99 4	0,99 4
Nb 70	1,00 4	0,99 4
Nb 80	1,00 4	1,00 4, 6
Nb 90	1,01 4	1,00 4, 6
Nb 100	1,01 4	1,00 4, 5, 6

Bezeichnung der Nitridphasen:

1 = η -TaN 2 = ϵ -TaN 3 = ζ -TaN

4 = η -NbN 5 = δ' -NbN 6 = δ -NbN

Tabelle 5 Formelzusammensetzungen der Mischnitride

MeN() bei 1400 °C und 1450 °C

Arbeitsbe- zeichnung	1400 °C		1450 °C	
	MeN() Phasen		MeN() Phasen	
Nb 0	1,00	2	0,97	2
Nb 10	1,00	2, 3	0,98	2, 3
Nb 20	0,99	2, 3	0,98	2, 3
Nb 30	0,99	2, 3	0,97	2, 3
Nb 40	0,98	3, 4	0,95	2, 3, 4
Nb 50	0,96	4, 6	0,89	3, 4, 7
Nb 60	0,92	4, 6	0,84	4, 6, 7
Nb 70	0,91	4, 6	0,81	4, 6, 7
Nb 80	0,92	4, 6	0,81	4, 6, 7
Nb 90	0,92	4, 5, 6	0,82	4, 6, 7
Nb 100	0,95	4, 6	0,89	6, 7

Bezeichnung der Nitridphasen:

2 = ϵ -TaN 3 = η -TaN 4 = η -NbN

5 = δ' -NbN 6 = δ -NbN 7 = γ -NbN

C.3 KRISTALLCHEMISCHE BEZIEHUNGEN ZWISCHEN NIOB- UND TANTALNITRIDEN

Betrachtet man bei Temperaturen von 1100 °C bis 1450 °C die Reihenfolge der vorherrschenden Nitridphasen bei nitridierten Legierungen abgestufter Zusammensetzung Nb/Ta (Abschnitt C.2 - C.8), werden streng eingehaltene Phasenabfolgen deutlich. Die Richtung der nachstehenden Phasenabfolgen gilt für die gewählte Reihenfolge Nb 0, Nb 10, Nb 100.

Bei den Versuchstemperaturen 1100 °C bis 1350 °C wird die folgende Phasenabfolge beobachtet:



Ab 1350 °C wird die nachstehende Abfolge der Nitridphasen festgestellt:



Bei 1450 °C zerfällt die kubische Phase $\delta\text{-NbN}$ zum Teil in $\gamma\text{-NbN}$ und Stickstoff.

GATTERER, DUFEK, ETTMAYER und KIEFFER (22) berichteten von einer vollkommenen Mischbarkeit der im Steinsalzgitter kristallisierenden δ -Phasen bei 2000 °C:



Die Phasen $\eta\text{-TaN}$ und $\delta'\text{-NbN}$ treten bei 1350 °C bis 1400 °C nur als Nebenphasen auf; sie spielen jedoch im System Niob - Tantal - Stickstoff eine wichtige Rolle. Die Tabelle 6 zeigt einen Vergleich der gemessenen Gitterparameter der hexagonalen Nitridphasen mit daraus berechneten "normierten" Parametern a' und c' (Normierung: Division der Parameter durch sinnvolle Zahlenwerte, um vergleichbare Parameter zu erhalten).

Tabelle 6 Vergleich der Gitterparameter der beobachteten Niob- und Tantalnitridphasen

Phase	a [Å]	c [Å]	a' [Å]	c' [Å]	c'/a'
$\epsilon\text{-TaN}$	5,186	2,913	$\frac{a=2,997}{\sqrt{3}}$	2,913	0,972
$\sqrt{3}\text{-TaN}$	2,936	2,880	2,936	2,880	0,980
$\eta\text{-TaN}$	2,959	11,292	2,959	$\frac{c=2,823}{4}$	0,954
$\eta\text{-NbN}$	2,960	11,272	2,960	$\frac{c=2,818}{4}$	0,952
$\delta'\text{-NbN}$	2,973	5,558	2,973	$\frac{c=2,779}{2}$	0,935

Die angegebenen Gitterparameter wurden an reinem Tantal- bzw. Niobnitrid gemessen. Bei Mischnitridphasen ergaben sich die beschriebenen geringen Abweichungen von diesen Zellabmessungen.

Besonders bemerkenswert ist in der Tabelle 6 der Verlauf des Betrags der hexagonalen c' -Achse. Noch aufschlussreicher ist eine Betrachtung der Formelvolumina der beteiligten Nitridphasen. Die kubische Phase δ -TaN ist der Vollständigkeit halber auch aufgeführt. Die Phasen sind in der Tabelle 7, Seite 71, nach sinkendem Formelvolumen geordnet. Diese Reihenfolge stimmt vollkommen mit der Abfolge der auftretenden Hauptphasen beim Durchlaufen des Systems TaN - NbN überein. Bei den verschiedenen gewählten Versuchstemperaturen können diese Phasen selbstverständlich nur innerhalb ihres temperatur- und druckbestimmten Existenzbereiches auftreten. Die Abbildung 13, Seite 72, zeigt eine Übersicht über die beobachteten Existenzbereiche bei den beschriebenen Versuchsbedingungen.

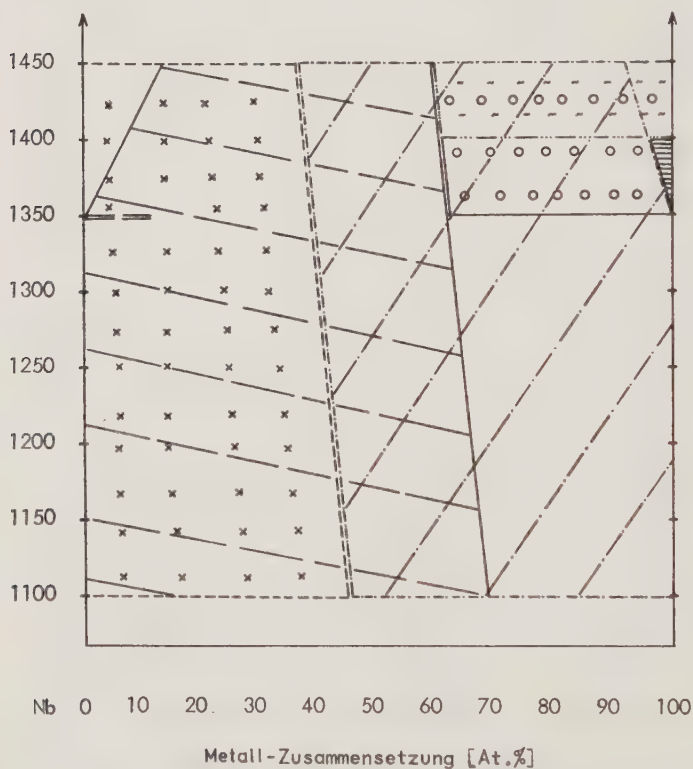
Die von der Formel $MeN_{1,00}$ deutlich abweichende Zusammensetzung der Phasen δ -NbN und γ -NbN konnte bei einem zweidimensionalen Diagramm nicht berücksichtigt werden. Bei einem ausreichenden Stickstoffüberdruck in der Versuchsanordnung ist die γ -NbN-Phase, das Zersetzungsprodukt der Phase δ -NbN, nicht zu erwarten.

Tabelle 7 Vergleich der Formelvolumina der beobachteten
Niob- und Tantalnitridphasen

TaN - Phasen	Formelvolumen	NbN - Phasen
ϵ - Phase		
$V = 67,884 \text{ \AA}^3$	$22,628 \text{ \AA}^3$	
$Z = 3$		
ψ - Phase		
$V = 21,500 \text{ \AA}^3$	$21,500 \text{ \AA}^3$	
$Z = 1$		
η - Phase		
$V = 85,623 \text{ \AA}^3$	$21,406 \text{ \AA}^3$	
$Z = 4$		
	$21,397 -$	η - Phase
	$21,382 \text{ \AA}^3$	$V = 85,590 -$
		$85,528 \text{ \AA}^3$
		$Z = 4$
	$21,268 \text{ \AA}^3$	δ' - Phase
		$V = 42,536 \text{ \AA}^3$
		$Z = 2$
	$21,122 \text{ \AA}^3$	δ - Phase
		$V = 84,489 \text{ \AA}^3$
		$Z = 4$
δ - Phase		
$V = 81,296 \text{ \AA}^3$	$20,324 \text{ \AA}^3$	
$Z = 4$		

Abb. 13 Phasendiagramm der Nitridphasen von Niob und Tantal
im Temperaturbereich von 1100 °C bis 1450 °C

Temperatur
[°C]



Bezeichnung der Nitridphasen:



ε-TaN



δ-TaN



η-TaN



η-NbN



δ'-NbN



δ-NbN



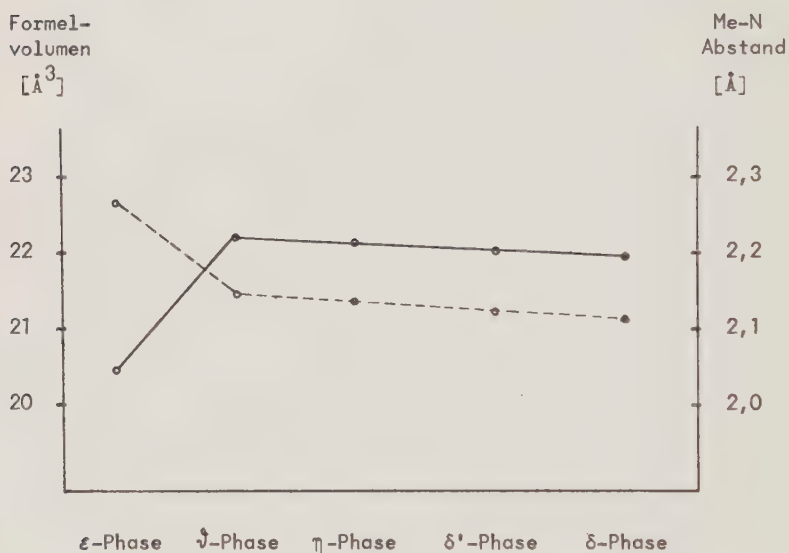
γ-NbN

Im Temperaturbereich von 1100 °C bis 1350 °C treten nur die vier Phasen mit den grössten Formelvolumina, d.h. mit der niedrigsten Dichte auf: ϵ -TaN, δ -TaN, η -TaN und η -NbN.

Oberhalb 1350 °C bis 1450 °C werden die temperatur- und druckbeständigeren Kristallstrukturen mit höheren Dichten von den Mischnitriden bevorzugt. So wurde bei niobreichen Nitriden mit steigender Temperatur ein wachsender Anteil der Phase δ -NbN gegenüber η -NbN beobachtet. Wie die Tabelle 7, Seite 71, zeigt, beträgt deren Dichteunterschied (Formelvolumen) nur 1,3 %. Die Sonderstellung der ϵ -TaN-Phase (hohe thermische Stabilität, Formelvolumen weicht stark von den übrigen Nitridphasen ab) wird im Anschluss an eine Gegenüberstellung der kürzesten Metall-Stickstoffabstände diskutiert werden. Die Abbildung 14, Seite 74, gibt diesen Vergleich in einer graphischen Darstellung wieder.

Auffallend ist bei allen Versuchstemperaturen zwischen 1100 °C und 1450 °C die Stabilisierung der Phase δ -TaN durch 30 bis 40 At.% Nb. Die von BRAUER, MOHR, NEUHAUS und SKOKAN (40) als "Hochdruckphase" bezeichnete Phase δ -TaN tritt bei Nitridproben der genannten Zusammensetzung fast allein auf. Offenkundig stören schon geringe Anteile statistisch verteilter Nb-Atome im Ta-Gitter die Ausbildung der bei reinem Tantalnitrid bevorzugten ϵ -Phase.

Abb. 14 Vergleich der Formelvolumina und der kürzesten Me - N - Abstände von Nb/Ta-Nitriden



In der Abbildung 14 wird der Verlauf des Formelvolumens mit einer unterbrochenen, der Verlauf des Me - N - Abstands mit einer durchgezogenen Linie gekennzeichnet. Um die Übersichtlichkeit dieses Diagramms zu bewahren, wurde auf die Wiedergabe der entsprechenden Werte der Phasen α -Ta₂N/Nb₂N, β -Ta₂N/Nb₂N, γ -NbN und δ -Ta₂N verzichtet. (Der kürzeste Ta - N - Abstand beträgt bei δ -Ta₂N 2,032 $\text{\AA}$, das Formelvolumen 20,324 $\text{\AA}^3$).

Wie die Tabelle 7 und die Abbildung 14 erkennen lassen, weicht das Formelvolumen sowie der Metall - Stickstoff - Abstand der ϵ -TaN-Phase stark von den entsprechenden Werten der übrigen Nitridphasen ab. Nach CHRISTENSEN und LEBECH (33) betragen die kürzesten Ta - N - Abstände 2,041 Å und 2,163 Å. Die Anordnung der N - Atome in der Kristallstruktur der ϵ -Phase (Abschnitt C.1.1.3, Seite 37) unterscheidet sich wesentlich von den typischen Einlagerungsstrukturen der anderen hexagonalen Nitridphasen. Die Ausbildung einer stark verkürzten und damit festen Bindung Ta - N mit 2,041 Å führt zu einer relativ sperrigen Struktur mit geringer Dichte.

Tantal ist im Gegensatz zu Niob zur Ausbildung von spdf - Hybridorbitalen befähigt. Dass diese Eigenschaft für die abnorme Verkürzung einer Ta - N - Bindung bei ϵ -TaN verantwortlich ist, kann an dieser Stelle nur vermutet werden. Die Störung der Wirkungssphäre von Ta-Hybridorbitalen mit f - Elektronenbeteiligung durch in das Gitter eingebaute Niobatome würde jedoch die bemerkte Begünstigung der $\sqrt{3}$ -Phase erklären.

Da die beschriebene Präparationsapparatur eine Erhöhung der Temperatur über 1450 °C hinaus nicht erlaubt, konnte die Nitridierung der Nb/Ta - Legierungen im Temperaturgebiet von 1500 °C bis 2000 °C hier nicht untersucht werden.

Nach Absprache mit der Wiener Arbeitsgruppe (P.ETTMAYER und A.VENDL) sind die analogen Untersuchungen in diesem Temperaturbereich dort ausgeführt worden. Über diese Untersuchungen wird demnächst berichtet werden (41).

C.4 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden homogene Nb/Ta-Le-gierungen mit abgestufter Metallzusammensetzung Nb:Ta im Temperaturbereich von 1100 °C bis 1450 °C in einer strömenden Ammoniakgasatmosphäre nitridiert. Die Versuchsdauer betrug zwischen 100 h und 300 h. Die erhaltenen Produkte wurden röntgenographisch auf ihre Phasenzusammensetzung, analytisch auf ihren Stickstoffgehalt hin überprüft. Die Nitride wiesen meistens die Zusammensetzung $MeN_{1,0}$ auf; Abweichungen davon ergaben sich nur bei den höchsten hier angewendeten Temperaturen. Röntgenographisch wurden insgesamt sieben auftretende Niob- und Tantal - Nitridphasen beobachtet; die Phase η -TaN war bisher nicht bekannt. An Hand der angefertigten Röntgenfilme wurden die Gitterparameter der beobachteten Nitridphasen für jede erhaltene Probe bestimmt und verfeinert; ausserdem wurden durch Vergleich der Reflexintensitäten die jeweiligen Mengenverhältnisse der Nitridphasen zueinander abgeschätzt. Daraus ergaben sich mehrere temperaturabhängige streng eingehaltene Phasenabfolgen bei stetiger Veränderung des Metallverhältnisses Niob/Tantal der Nitride. Ein struktureller Vergleich der auftretenden Nitridphasen zeigt den engen Zusammenhang der erwähnten Abfolgen mit den Formelvolumina dieser Phasen.

D. ANHANG

VERZEICHNIS DER TABELLEN IM ANHANG

Tab. A 1	Reflexabfolge von η - TaN	79
Tab. A 2	Reflexabfolge von ϵ - TaN	80
Tab. A 3	Reflexabfolge von ζ - TaN	81
Tab. A 4	Reflexabfolge von η - NbN	82
Tab. A 5	Reflexabfolge von δ' - NbN	83
Tab. A 6	Reflexabfolge von δ - NbN	84
Tab. A 7	Reflexabfolge von γ - NbN	85
Tab. A 8	Gitterparameter von Nb-Ta-Nitrid- phasen bei 1100 °C	86
Tab. A 9	Gitterparameter von Nb-Ta-Nitrid- phasen bei 1200 °C	87
Tab. A 10	Gitterparameter von Nb-Ta-Nitrid- phasen bei 1250 °C	88
Tab. A 11	Gitterparameter von Nb-Ta-Nitrid- phasen bei 1300 °C	89
Tab. A 12	Gitterparameter von Nb-Ta-Nitrid- phasen bei 1350 °C	90
Tab. A 13	Gitterparameter von Nb-Ta-Nitrid- phasen bei 1400 °C	91
Tab. A 14	Gitterparameter von Nb-Ta-Nitrid- phasen bei 1450 °C	92

Tab. A 1 Reflexabfolge von η -TaN

Interner Standard: Si (25 °C) : $a = 5,4303 \text{ \AA}$

$\text{Cu}_{K\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$

Nr.	Intensität	h k l	$d_c [\text{\AA}]$	$d_o [\text{\AA}]$	$2 \theta_o$
1	m	0 0 4	2,823	2,824	31,660
1	ss	1 0 0	2,559	2,559	35,026
3	st	1 0 1	2,497	2,497	35,931
4	m	1 0 3	2,117	2,117	42,671
5	sst	1 0 4	1,896	1,896	47,943
6	s	1 0 5	1,694	1,693	54,114
7	sst	1 1 0	1,478	1,478	62,832
8	s	0 0 8	1,412	1,412	66,147
9	s	1 0 7	1,365	1,365	68,722
10	sst	1 1 4	1,309	1,309	72,076
11	s	2 0 0	1,280	1,280	73,997
12	s	2 0 1	1,272	1,272	74,555
13	ss	1 0 8	1,236	1,236	77,086
14	s	2 0 3	1,212	1,212	78,894
15	s	2 0 4	1,165	1,165	82,580
16	ss	1 0 9	1,127	1,127	86,239
17	ss	2 0 5	1,113	1,113	87,539

Gitterparameter: $a = 2,955(1) \text{ \AA}$ $c = 11,293(3) \text{ \AA}$

Die abgeschätzten Intensitäten in den Tabellen A1 - A7

sind folgendermassen abgestuft:

ss = sehr schwach s = schwach m = mittel

st = stark sst = sehr stark

Tab. A 2 Reflexabfolge von ϵ -TaN

Interner Standard: Si (25 °C) : $a = 5,4303 \text{ \AA}$

$\text{Cu}_{K\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$

Nr.	Intensität	h k l	$d_c [\text{\AA}]$	$d_o [\text{\AA}]$	$2 \theta_o$
1	ss	0 0 1	2,908	2,908	30,717
2	sst	1 1 0	2,598	2,597	34,509
3	st	1 0 1	2,442	2,441	36,782
4	s	1 1 1	1,937	1,937	46,862
5	st	2 0 1	1,779	1,779	51,315
6	m	3 0 0	1,500	1,499	61,821
7	st	2 1 1	1,468	1,468	63,310
8	s	0 0 2	1,454	1,454	63,983
9	ss	3 0 1	1,333	1,333	70,605
10	m	2 2 0	1,299	1,299	72,756
11	st	1 1 2	1,269	1,269	74,752
12	ss	2 2 1	1,186	1,186	80,988
13	m	3 1 1	1,147	1,147	84,369

Gitterparameter: $a = 5,195(1) \text{ \AA}$ $c = 2,908(1) \text{ \AA}$

Tab. A 3 Reflexabfolge von $\downarrow$ -TaN

Interner Standard: Si (25 °C) : $a = 5,4303 \text{ \AA}$

$\text{Cu}_{K\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$

Nr.	Intensität	h k l	$d_c [\text{\AA}]$	$d_o [\text{\AA}]$	$2 \theta_o$
1	m	0 0 1	2,877	2,878	31,056
2	sst	1 0 0	2,544	2,545	35,235
3	sst	1 0 1	1,906	1,906	47,679
4	st	1 1 0	1,469	1,469	63,247
5	s	0 0 2	1,439	1,439	64,745
6	m	1 1 1	1,308	1,308	72,152
7	st	2 0 0	1,272	1,272	74,531
8	m	1 0 2	1,252	1,252	75,918
9	m	2 0 1	1,164	1,164	82,876

Gitterparameter: $a = 2,938(1) \text{ \AA}$ $c = 2,877(1) \text{ \AA}$

Tab. A 4

Reflexabfolge von η -NbN

Interner Standard: Si (25 °C) : $a = 5,4303 \text{ \AA}$

$\text{Cu}_{K\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$

Nr.	Intensität	h k l	$d_c [\text{\AA}]$	$d_o [\text{\AA}]$	$2 \theta_o$
1	m	0 0 4	2,818	2,819	31,724
2	ss	1 0 0	2,563	2,564	34,978
3	st	1 0 1	2,499	2,499	35,900
4	m	1 0 3	2,117	2,118	42,656
5	ssst	1 0 4	1,896	1,895	47,956
6	s	1 0 5	1,693	1,693	54,128
7	ssst	1 1 0	1,479	1,479	62,737
8	s	0 0 8	1,409	1,409	66,274
9	s	1 0 7	1,364	1,364	68,776
10	ssst	1 1 4	1,310	1,310	72,042
11	s	2 0 0	1,282	1,281	73,901
12	s	2 0 1	1,273	1,273	74,452
13	ss	1 0 8	1,235	1,235	77,174
14	s	2 0 3	1,213	1,213	78,813
15	s	2 0 4	1,167	1,167	82,632
16	ss	1 0 9	1,125	1,125	86,377
17	ss	2 0 5	1,114	1,114	87,482

Gitterparameter: $a = 2,959(1) \text{ \AA}$ $c = 11,272(2) \text{ \AA}$

Tab. A 5

Reflexabfolge von δ' -NbN

Interner Standard: Si (25 °C) : $a = 5,4303 \text{ \AA}$

$\text{Cu}_{K\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$

Nr.	Intensität	h k l	$d_c [\text{\AA}]$	$d_o [\text{\AA}]$	$2 \theta_o$
1	st	0 0 2	2,776	2,776	32,218
2	m	1 0 0	2,571	2,572	34,853
3	sst	1 0 1	2,333	2,333	38,551
4	st	1 0 2	1,887	1,887	48,210
5	st	1 0 3	1,502	1,502	61,686
6	st	1 1 0	1,485	1,485	62,511
7	ss	0 0 4	1,388	1,388	67,406
8	m	1 1 2	1,309	1,309	72,078
9	ss	2 0 0	1,286	1,286	73,607
10	m	2 0 1	1,253	1,253	75,893
11	ss	1 0 4	1,221	1,221	78,185
12	s	2 0 2	1,167	1,167	82,626

Gitterparameter: $a = 2,969(1) \text{ \AA}$ $c = 5,553(1) \text{ \AA}$

Tab. A 6

Reflexabfolge von δ -NbN

Interner Standard: Si (25 °C) : $a = 5,4303 \text{ \AA}$

$\text{Cu}_{K\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$

Nr.	Intensität	h k l	$d_c [\text{\AA}]$	$d_o [\text{\AA}]$	$2 \theta_o$
1	sst	1 1 1	2,532	2,532	35,413
2	sst	2 0 0	2,193	2,193	41,115
3	st	2 2 0	1,551	1,551	59,583
4	st	3 1 1	1,322	1,322	71,259
5	m	2 2 2	1,266	1,266	74,963
6	s	4 0 0	1,097	1,097	89,223

Gitterparameter: $a = 4,386(1) \text{ \AA}$

Tab. A 7

Reflexabfolge von γ -NbN

Interner Standard : Si (25 °C) : $a = 5,4303 \text{ \AA}$

$\text{Cu}_{K\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$

Nr.	Intensität	h k l	$d_c [\text{\AA}]$	$d_o [\text{\AA}]$	$2 \theta_o$
1	sst	1 1 1	2,521	2,522	35,533
2	st	2 0 0	2,191	2,191	41,160
3	s	0 0 2	2,168	2,168	41,609
4	s	2 2 0	1,549	1,549	59,648
5	st	2 0 2	1,541	1,541	59,976
6	st	3 1 1	1,320	1,320	71,353
7	s	1 1 3	1,309	1,309	72,064
8	s	2 2 2	1,261	1,261	75,355
9	ss	4 0 0	1,096	1,096	89,341

Gitterparameter: $a = 4,383(1) \text{ \AA}$ $c = 4,335(1) \text{ \AA}$

Tab. A 8 Gitterparameter von Nb/Ta-Nitridphasen bei 1100 °C

Probe	a, c	ϵ -TaN	δ -TaN	η -NbN
Nb 0	a	5,192	2,933	
	c	2,909	2,882	
Nb 10	a	5,194	2,933	
	c	2,908	2,881	
Nb 20	a	5,195	2,336	
	c	2,908	2,879	
Nb 30	a		2,937	
	c		2,877	
Nb 40	a		2,939	
	c		2,875	
Nb 50	a		2,940	2,949
	c		2,874	11,326
Nb 60	a			2,952
	c			11,316
Nb 70	a			2,955
	c			11,298
Nb 80	a			2,957
	c			11,288
Nb 90	a			2,958
	c			11,281
Nb100	a			2,959
	c			11,272

Die ermittelten Gitterparameter sind in [Å] angegeben.

Tab. A 9 Gitterparameter von Nb/Ta-Nitridphasen bei 1200 °C

Probe	a, c	ϵ -TaN	δ -TaN	η -NbN
Nb 0	a	5,192	2,933	
	c	2,909	2,882	
Nb 10	a	5,194	2,936	
	c	2,908	2,880	
Nb 20	a	5,195	2,937	
	c	2,908	2,878	
Nb 30	a		2,939	
	c		2,876	
Nb 40	a		2,942	2,953
	c		2,879	11,320
Nb 50	a		2,939	2,955
	c		2,882	11,308
Nb 60	a		2,938	2,956
	c		2,880	11,302
Nb 70	a			2,957
	c			11,293
Nb 80	a			2,958
	c			11,284
Nb 90	a			2,959
	c			11,279
Nb100	a			2,960
	c			11,274

Die ermittelten Gitterparameter sind in [Å] angegeben.

Tab. A10 Gitterparameter von Nb/Ta-Nitridphasen bei 1250 °C

Probe	a, c	ϵ -TaN	ψ -TaN	η -NbN
Nb 0	a	5,192	2,933	
	c	2,909	2,882	
Nb 10	a	5,193	2,935	
	c	2,908	2,880	
Nb 20	a	5,194	2,936	
	c	2,909	2,879	
Nb 30	a	5,195	2,937	
	c	2,909	2,878	
Nb 40	a		2,939	
	c		2,877	
Nb 50	a		2,940	2,954
	c		2,876	11,314
Nb 60	a			2,955
	c			11,303
Nb 70	a			2,956
	c			11,292
Nb 80	a			2,957
	c			11,286
Nb 90	a			2,958
	c			11,281
Nb100	a			2,960
	c			11,272

Die ermittelten Gitterparameter sind in [Å] angegeben.

Tab. A11 Gitterparameter von Nb-Ta-Nitridphasen bei 1300 °C

Probe	a, c	ϵ -TaN	γ -TaN	η -NbN
Nb 0	a	5,191	2,933	
	c	2,909	2,882	
Nb 10	a	5,194	2,934	
	c	2,909	2,880	
Nb 20	a	5,195	2,935	
	c	2,909	2,879	
Nb 30	a	5,195	2,936	
	c	2,909	2,878	
Nb 40	a	5,194	2,937	2,951
	c	2,910	2,877	11,316
Nb 50	a		2,938	2,953
	c		2,877	11,305
Nb 60	a			2,955
	c			11,299
Nb 70	a			2,956
	c			11,290
Nb 80	a			2,957
	c			11,286
Nb 90	a			2,959
	c			11,283
Nb100	a			2,960
	c			11,272

Die ermittelten Gitterparameter sind in [Å] angegeben.

Tab. A12 Gitterparameter von Nb/Ta-Nitridphasen bei 1350 °C

Probe	a, c	η -TaN	ϵ -TaN	ζ -TaN	η -NbN	δ -NbN	δ' -NbN
Nb 0	a	2,959	5,191	2,934			
	c	11,290	2,908	2,880			
Nb 10	a	2,958	5,195	2,935			
	c	11,292	2,908	2,880			
Nb 20	a		5,196	2,936			
	c		2,908	2,879			
Nb 30	a		5,195	2,938			
	c		2,908	2,879			
Nb 40	a			2,940	2,952		
	c			2,878	11,315		
Nb 50	a			2,940	2,954		
	c			2,878	11,305		
Nb 60	a				2,955		
	c				11,298		
Nb 70	a				2,956		
	c				11,292		
Nb 80	a				2,957	4,383	
	c				11,288		
Nb 90	a				2,958	4,386	
	c				11,283		
Nb100	a				2,960	4,388	2,969
	c				11,272		5,551

Die ermittelten Gitterparameter sind in [Å] angegeben.

Tab. A13 Gitterparameter von Nb/Ta-Nitridphasen bei 1400 °C

Probe	a, c	ϵ -TaN	γ -TaN	η -NbN	δ -NbN
Nb 0	a c	5,191 2,909			
Nb 10	a c	5,194 2,908	2,936 2,880		
Nb 20	a c	5,196 2,908	2,937 2,879		
Nb 30	a c	5,196 2,908	2,938 2,879		
Nb 40	a c	5,195 2,908	2,939 2,878	2,952 11,313	
Nb 50	a c		2,940 2,877	2,954 11,304	
Nb 60	a c			2,955 11,298	4,382
Nb 70	a c			2,956 11,291	4,384
Nb 80	a c			2,958 11,287	4,386
Nb 90	a c			2,958 11,283	4,386
Nb100	a c			2,960 11,272	4,388

Die ermittelten Gitterparameter sind in [Å] angegeben.

Tab. A14 Gitterparameter von Nb/Ta-Nitridphasen bei 1450 °C

Probe	a, c	ϵ -TaN	δ -TaN	η -NbN	δ -NbN	δ' -NbN
Nb 0	a c	5,192 2,908				
Nb 10	a c	5,194 2,908	2,936 2,880			
Nb 20	a c	5,195 2,908	2,937 2,879			
Nb 30	a c	5,196 2,908	2,938 2,879			
Nb 40	a c	5,196 2,908	2,939 2,878	2,952 11,316		
Nb 50	a c		2,940 2,877	2,954 11,306	4,377	
Nb 60	a c			2,955 11,298	4,382	
Nb 70	a c			2,956 11,292	4,383	4,379 4,327
Nb 80	a c			2,957 11,285	4,386	4,383 4,330
Nb 90	a c			2,959 11,276	4,387	4,385 4,332
Nb100	a c				4,388	4,388 4,333

Die ermittelten Gitterparameter sind in [Å] angegeben.

E. GERÄTELISTE

- G 1) Zweistufige Drehschieberpumpe RD3
Fa. Brand/Wertheim
- G 2) Dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe Q16
Fa. Leybold-Heraeus/Köln
- G 3) Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeter Ionivac-IM 10
Fa. Leybold-Heraeus/Köln
- G 4) Silitheizstäbe, 48 cm lang, 3,3 Q
Fa. Sigri-Elektrographit-Cesiwid
- G 5) Silittrohröfen ROS 4/30
Fa. Heraeus/Hanau
- G 6) PID-Thyristorregler FC 070 090 000 17 028 0100
Fa. Eurotherm/Limburg
- G 7) PID-Thyristorregler PA 070 091 000 17 028 0100
Fa. Eurotherm/Limburg
- G 8) Pythagorasrohre Typ 810
Fa. Haldenwanger/Berlin
- G 9) Alsinth-Rohre, -Stäbe und -Schiffchen
Fa. Haldenwanger/Berlin
- G 10) Lithelen-Fett der
Fa. Leybold-Heraeus/Köln
- G 11) Magnetventil 013/AS R
Gecos-Armaturen/Bielefeld
- G 12) elektrische Schaltuhr, Elektro Boy US 96
- G 13) Präzisionsflachfeilen
Fa. Dick/Solingen

- G 14) Guinier-Jagodzinski-Röntgenpulverkamera
Fa. AEG/Berlin
- G 15) Cu-Feinfokusröhre F 50/21, 1000 W
Fa. Seifert/Ahrensburg
- G 16) Röntgengenerator Iso-Debyeflex-1001
Fa. Seifert/Ahrensburg
- G 17) Quarzmonochromator FMJ 200 Cu
Fa. AEG/Berlin
- G 18) Röntgenfilm OSRAY T 4
Fa. Agfa-Gevaert/Leverkusen
- G 19) Präzisionsfilmvermessungsgerät GUINIER-VIEWER,
Typ Y 886 R
Fa. Enraf-Nonius/Delft
- G 20) Thermostat Thermomix 1420
Fa. Braun/Melsungen
- G 21) Mikro-Klappöfen Typen B/A 1,7/16 , 1,7/6,5 , 42 V
Fa. Heraeus/Hanau

F. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) A.JOLY, Bull.soc.chim.France [2] 25, 506 (1876)
- 2) A.E.VAN ARKEL, Physica 4, 286 (1924)
- 3) K.BECKER und F.EBERT, Z.Physik 31, 268 (1925)
- 4) F.H.HORN und W.T.ZIEGLER, J.Amer.Chem.Soc. 69, 2762 (1947)
- 5) R.E.RUNDLE, Acta Crystallogr. 1, 180 (1948)
- 6) P.CHIOTTI, J.Amer.Ceram.Soc. 35, 123 (1952)
- 7) G.ASCHERMANN, E.FRIEDRICH, E.JUSTI und F.KRAMER,
Z.Physik 42, 349 (1941)
- 8) G.BRAUER, Z.Elektrochem. 46, 397 (1940)
- 9) G.BRAUER und K.H.ZAPP, Naturwiss. 40, 604 (1953)
- 10) N.SCHÖNBERG, Acta Chem.Scand. 8, 199 (1954)
- 11) R.KIEFFER, P.ETTMAYER, M.FREUDHOFMEIER und J.GATTERER,
Mh.Chem. 102, 483 (1971)
- 12) G.BRAUER, J.WEIDLEIN und J.STRÄHLE,
Z.Anorg.Allgem.Chem. 308, 52 (1962)
- 13) J.C.GILLES, Compt.Rend.Acad.Sci.Paris, 266 C, 546 (1968)
- 14) N.TERAQ, J.Less-Common Metals 23, 159 (1971)
- 15) E.FRIEDRICH und L.SITTIG, Z.Anorg.Allgem.Chem. 143,
308 (1925)
- 16) K.BECKER und F.EBERT, Z.Physik 31, 269 (1925)
- 17) G.BRAUER und J.JANDER, Z.Anorg.Allgem.Chem. 270, 160 (1952)
- 18) G.BRAUER, J.JANDER und H.RÖGENER, Z.Physik 134, 432 (1953)
- 19) N.SCHÖNBERG, Acta Chem.Scand. 8, 208 (1954)
- 20) G.BRAUER und R.ESSELBORN, Z.Anorg.Allgem.Chem.
309, 151 (1961)

- 21) G.BRAUER und H.KIRNER, Z.Anorg.Allgem.Chem. 328, 34 (1964)
- 22) J.GATTERER, G.DUFEK, P.ETTMAYER und R.KIEFFER, Mh.Chem. 106, 1137 (1975)
- 23) G.BRAUER und E.MOHR-ROSENBAUM, Z.Anorg.Allgem.Chem. 405, 225 (1974)
- 24) R.MAYER und G.RONGE, Z.Angew.Chem. 52, 637 (1939)
- 25) E.GEBHARDT und H.D.SEGHEZZI in F.BENESOVSKY Hochschmelzende Metalle, 3.Planseeseminar, Juni 1958, Reutte/Tirol, Verlag Springer/Wien, 280 (1959)
- 26) GUINIER, Rechenprogramm zur Korrektur von Röntgen-Pulveraufnahmen mit "innerem" Standard. C.D.CARPENTIER, Freiburg i.Br. (1973)
- 27) LSUCRE, Rechenprogramm zur Verfeinerung von Gitterparametern, Freiburg i.Br. (1972)
- 28) G.BRAUER und W.KERN, Talanta 11, 1177 (1964)
- 29) F.PREGL und H.ROTH, Quantitative organische Mikroanalyse 6. Auflage, Wien, 85 (1949)
- 30) G.BRAUER und R.LESSER, Z.Metallk. 50, 487 (1959)
- 31) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 1, Kynoch Press, Birmingham (1962)
- 32) L.E.CONROY und A.N.CHRISTENSEN, J.Solid Stat.Chem. 20, 205 (1977)
- 33) A.N.CHRISTENSEN und B.LEBECH, Acta Crystallogr. B (im Druck, lt.pers. Mitt.)
- 34) G.BRAUER und E.MOHR-ROSENBAUM, Mh.Chem. 102, 1311 (1971)
- 35) R.P.ELLIOT und S.KOMJATHY in D.C.DOUGLASS and F.W.KUNZ (eds.), Columbiun Metallurgy, Vol. 10, Interscience, New York, 367 (1961)

- 36) W.DÜRRSCHNABEL und G.HÖRZ, Naturwissenschaften
22, 687 (1963)
- 37) J.R.COST und C.A.WERT, Acta Met. 11, 231 (1963)
- 38) E.GEBHARDT, E.FROMM und D.JAKOB,
Z.Metallk. 55, 423 (1964)
- 39) A.TAYLOR und N.J.DOYLE, J.Less-Common Metals
13, 399 (1967)
- 40) G.BRAUER, E.MOHR, A.NEUHAUS und A.SKOKAN,
Mh.Chem. 103, 794 (1972)
- 41) P.ETTMAYER, A.VENDL, pers.Mitteilung

LEBENS LAUF

Ich bin am 9. März 1949 als Sohn des Zahnarztes Dr. Walter Kiliani und seiner Frau Gisela geb. Schilling in München geboren. Im Herbst 1955 wurde ich in München eingeschult; im Frühjahr 1956 übersiedelte ich nach Freiburg, wo ich bis 1959 die Grundschule besuchte. Von 1959 bis 1968 war ich Schüler des Kepler-Gymnasiums in Freiburg i.Brsg., 1968 legte ich dort die Reifeprüfung ab.

Im WS 1968/69 begann ich in Freiburg mit dem Studium der Chemie. Während der Semesterferien der ersten vier Semester arbeitete ich als Werksstudent in einem Labor eines Chemiebetriebes in Freiburg. Im Herbst 1970 bestand ich die Diplomchemiker-Vorprüfung; im März 1974 schloss ich die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Daran anschliessend fertigte ich bis August 1974 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I bei Professor Dr. G. Brauer meine Diplomarbeit über Tantal-Suboxide an. Seit September 1974 arbeitete ich an der vorliegenden Dissertation.

Von 1972 bis 1974 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft im Anorganischen Grundpraktikum tätig; seit Oktober 1974 bin ich als Assistent in diesem Praktikum mit Lehraufgaben betraut. Ausserdem bin ich für die Verwaltung des Inventars der Abteilung zuständig.

Im September 1976 schloss ich die Ehe mit meiner Frau Susanne geborene Werner.

difo
druck

laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/6 4321